



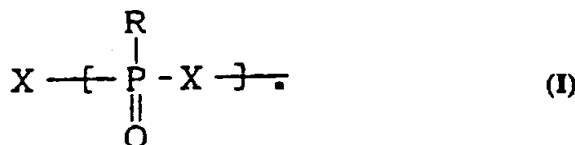
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 5 C08G 63/692, 63/672, C08L 67/02, 75/04, 77/00, D01F 6/84</p>	<p>AI</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 94/19388</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP93/00209 (22) 国際出願日 1993年2月22日(22. 02. 93)</p>		<p>(43) 国際公開日 1994年9月1日(01.09.94)</p>
<p>(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 鐘紡株式会社(KANEBO, LTD.)(JP/JP) 〒131 東京都墨田区墨田5丁目17番4号 Tokyo, (JP) 日薬化学株式会社(NICCA CHEMICAL CO., LTD.)(JP/JP) 〒910 福井県福井市文京4丁目23番1号 Fukui, (JP) (72) 発明者;および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 近藤義和(KONDO, Yoshikazu)(JP/JP) 〒747 山口県防府市国衙2-5-31 Yamaguchi, (JP) 岡本種男(OKAMOTO, Kazuo)(JP/JP) 〒533 大阪府大阪市東淀川区上新庄2-15-24 Osaka, (JP) 山中敬雄(YAMANAKA, Keio)(JP/JP) 〒560 大阪府豊中市緑丘1-23-5 Osaka, (JP) 牟田神省吾(MUTAGAMI, Shogo)(JP/JP) 〒747 山口県防府市鐘紡町6-6-304 Yamaguchi, (JP) 久保田道雄(KUBOTA, Michio)(JP/JP) 〒747 山口県防府市鐘紡町4-1 Yamaguchi, (JP) 斉藤 一(SAITO, Hajime)(JP/JP) 笹田祥弘(SASADA, Yoshihiro)(JP/JP) 牧野公博(MAKINO, Masahiro)(JP/JP) 〒910 福井県福井市文京4丁目23番1号 Fukui, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 杉村健秀, 外(SUGIMURA, Akihide et al.) 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番4号 霞山ビルディング Tokyo, (JP) (81) 指定国 AT(欧州特許), BE(欧州特許), CH(欧州特許), DE(欧州特許), DK(欧州特許), ES(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), GR(欧州特許), IE(欧州特許), IT(欧州特許), KR, LU(欧州特許), MC(欧州特許), NL(欧州特許), PT(欧州特許), SE(欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54) Title: FLAME RETARDANT POLYESTER

(54) 発明の名称 難燃ポリエステル

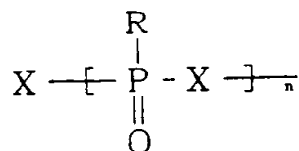


(57) Abstract

A flame-retardant polyester comprising a thermoplastic polyester and, introduced thereto, at least one flame-retardant component comprising phosphorus-containing dicarboxylic acid or diol units selected from among three components represented by general formula (I) in a phosphorus atom content of 0.2-3.0 wt.% based on the total weight, and moldings thereof, such as fiber, film and resin moldings, wherein R represents alkyl, aryl or aralkyl; and X represents a group selected from among -R₁COO-, OR₂O-(OC-A-COOR₂O)-_a and -(OR₂)_bO-A-O-(R₂O)-_c, wherein R₁ represents alkylene bonded to the phosphorus atom, R₂ represents C₂-C₄ alkylene, A represents a divalent aromatic residue, a = 1-10, b = 0-5, and c = 0-5. The flame-retardant component has excellent heat resistance, does not sublime in the step of introducing the same into a high-temperature polyester reaction system or during the molding of the polyester, is excellent in durability under repeated washing, light-fastness and whiteness, and does not deteriorate the properties inherent in thermoplastic polyester.

(57) 要約

熱可塑性ポリエステルに、下記一般式、



[式中、Rはアルキル、アリールまたはアラルキル基であり、Xは下記一般式

-R₁COO-;

-OR₂O-(-OC-A-COOR₂O-)。 ; および

-(-OR₂-)。_a O-A-O-(-R₂O-)。_c -

(但し、R₁はリンと結合するアルキレン基、R₂は炭素数

2 - 4 のアルキレン基、Aは二価の芳香族残基、

a = 1 - 10 および b, c = 0 - 5 である)

で示される三種の成分より選ばれる含リンジカルボン酸又はジオール難燃成分単位の少なくとも一種を、リン原子含有量が全重量基準で0.2 - 3.0重量%となるように導入した難燃ポリエステル並びにそれよりなる、繊維、フィルムおよび樹脂成形物等の成形体。難燃成分は耐熱性に優れ、高温のポリエステル反応系に導入する際又はポリエステル成形加工中に昇華飛散することなく、耐洗濯性、耐光性、白度に優れ、熱可塑性ポリエステル本来の物性を損なわない。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	CZ	チェッコ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド
AT	オーストリア	DE	ドイツ	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	ES	スペイン	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナファソ	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BG	ブルガリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BR	ブラジル	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
CA	カナダ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TD	チャド
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	ML	マリ	TG	トーゴ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モリタニア	TT	トリニダードトバゴ
CI	コートジボワール	IT	イタリア	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	JP	日本	NE	ニジェール	US	米国
CN	中国	KE	ケニア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CS	チェコスロヴァキア	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	VN	ベトナム

明 細 書

難 燃 ポ リ エ ス テ ル

技術分野

本発明は、リン系難燃性化合物で変性された難燃熱可塑性ポリエステル並びにその成形物に関する。更に詳しくは、熔融成形に際しても重合度及び熔融粘度の低下や着色が少なく、且つ高熱に曝しても有毒ガスの発生を見ない難燃化ポリエステル共重合体または組成物に関する。

背景技術

ポリエチレンテレフタレートに代表される芳香族ポリエステルは優れた力学的性質を有しているため、繊維、フィラメント、フィルム、その他プラスチック成形物として広範囲に利用され極めて有用な素材である。併しながら、燃焼し易いという欠点を有しており、近年火災に対する認識の高まりに伴ない、難燃化が強く要望されている現状にある。特に燃焼時に有毒ガス（シアン、ハロゲン）の発生が問題視されており、従って接炎時に有毒ガスの発生しない難燃化製品の開発が待望されている。

ポリエステルの難燃化する手段としては、従来より種々検討されており、例えば繊維などの成形物を難燃化剤で後処理する方法、官能基を有する難燃化原子を有する化合物をポリエステルと共重合する方法、成形加工時に難燃化剤を練り込む方法等が知られている。

しかし、後処理法では処理が煩雑であったり不均一であったり、成形物の風合いを粗硬にしたり、洗濯などで難燃性が低下

したりする等の種々の欠点を有する。

かかる欠点を改善する方法として、ポリエステル分子主鎖中に難燃性を付与する原子の一つであるリン原子を導入する所謂共重合方法が有効であり、近年種々の検討がなされて多くの提案がある。例えば特公昭 36-21050 号公報、特公昭 38-9447 号公報に、ホスホン酸又はホスホン酸エステル類を添加する方法が開示されている。しかし、このホスホン酸エステル類は一般に沸点が低いため重合時に系外に留出され或はポリエステル製造時に三次元的副反応を起こし成形加工が困難又は不能となる等の欠点を有する。特公昭 36-20771 号公報には、比較的沸点の高いホスホン酸ビスグリコールエステルを添加共重合する方法が開示されている。然し乍ら、沸点が高いにも拘わらず、重合中に自己縮合による環状の低沸点物が生起し系外へ揮発するものが少なくないという欠点を有する。

かかる欠点を改良するために例えば、特公昭 47-13386 号、特開昭 50-39389 号にホスホン酸の重合物を添加共重合したり三官能基を有するホスフェート類を併用添加し共重合する方法が開示されている。かかる方法は重合体で沸点も高いため系外留出をかなり減少できるが、重合度が大きい場合は末端官能基の反応性が乏しくなり、ポリエステル主鎖中に導入され難くなりポリエステルの機械的特性を劣化せしめたり、未反応物の溶出などが生じたり、三官能基によるゲル化などの障害が起こるという欠点を有する。反面、反応性を低下せしめない程度に低重合度すると、前記の如く副反応が生じ系外飛散したり、或は熱安定性が不十分のためポリエステルの白度や機械的特性を著しく低下せしめ、実用に供し得なくなる欠点を有する。該公報にも、熱安定性のよい二価の芳香族基を使用する

実施例が記載されているが、末端の官能基がフェノール性水酸基であるためエステル形成性に乏しく重合度が十分に上がらないという欠点を有している。

また特開昭53-68756号にエステル交換反応後にフェニルホスホン酸と重合触媒を添加し、緩やかな条件下でエステル化反応を進めた後、重合を行う方法が開示されている。しかしながら低沸点の環状化合物の生成を抑制する緩やかな条件下ではエステル化が進まず、十分にエステル化を進行せしめる条件にすると系内よりリン化合物が留出し満足なものが得られないという欠点を有し未だ実用的なものが得られていないのが現状である。

特公昭53-13479号公報及び特開昭50-53354号公報に、カルボキシホスフィン酸を共重合することが開示されている。かかるホスフィン化合物は揮発性がなく優れた耐燃性を有している。然しながら、エステル形成性官能基がカルボキシル基とリン酸結合のP-OH基のため、僅かに反応速度が異なりやや均一性に欠ける。更に耐熱性の点ではP-O-C結合に比べ劣るという若干の欠点を有する。又特公昭55-41610号公報に、オキサホスファンオキシドとイタコン酸から誘導した含リンジカルボン酸化合物を共重合する方法が開示されている。この方法も優れた耐燃性を有している。しかし、複雑な多環構造化合物であるため立体障害による結晶性、融点、物性等の低下、或は僅かな光や熱で分子切断が生じ易いという欠点を有する。

ドイツ特許公告第1232348号公報にはビス-(p-カルボキシフェニル)-ホスフィン酸を共重合したポリエステルが開示されているが、染色性改善等のポリエステル変性を目的

としたもので、リン含有量も少なく難燃性は殆ど賦与されない。一方、米国特許第4127566号明細書に、ビスー（カルボキシエチル）メチルホスフィンオキシドを共重合したポリエステルが開示されている。このものは良好な難燃性を示すが、共重合ポリマーの融点低下が大きく、且つ耐熱性がやや低いという欠点を有する。

一方、ポリエステルの成形加工時に難燃化剤を添加混合する練り込み法は、共重合法と異なり重合釜を汚染することなく品種や銘柄切換が容易にできる長所を有する。特に連続重合装置を保有する工場でも採用できるという優れた方法であるが、難燃剤の種類によっては熔融混合する際にポリエステルとの相溶性が不十分であったり、熱で分解、飛散或は、ゲル化、着色など著しくポリエステルの物性を劣化するなどの問題点を有するものが多い。例えば特公昭46-32865号にはパーブロムベンゼンを添加混合する方法が開示されている。かかる方法は低分子のハロゲン化合物のため熔融紡糸の際に昇華し、口金面が汚れ糸切れを生じたり、得られる繊維は着色していたり、或は上記難燃剤が低分子のためドライクリーニングで容易に脱落するという欠点を有する。また、亜リン酸エステル及びリン酸エステル類をポリエステルの混合する方法が知られているが、該リン酸エステル類が低分子量物であるために留出飛散したり、熱分解或はポリエステルとエステル交換反応し重合度及び熔融粘度を著しく低下させたり、ゲル化し紡糸を困難乃至は不能にする。たとえ紡糸し得たとしても糸質特性が著しく低下したもので実用上問題になることが多い。

かかる欠点を改善する目的で特公昭47-32297号、特公昭47-32299号に、ハイドロキノン系、ビスフェノー

ル系等の芳香族ジオールとアリアルホスホン酸ジクロリドを重縮合したポリホスホネートをポリエステルに添加混合する方法が開示されている。この方法はリン酸エステル結合を含有しているが重合体で分子量が大きいために、ポリエステルの重合度や熔融粘度の低下は少なく熔融成形ができ、耐洗濯性にも優れ良好な方法である。併しながら、ポリエステルとの相溶性が未一つ不十分なためか十分な難燃性を賦与できる量を添加するとポリエステルの物性の低下、特に大きな特性の一つである仮燃加工性が劣り、物性を損なわない程度に添加すれば難燃効果を充分発揮できないという欠点を有している。

一般にリンとハロゲンを併用すると相乗効果により著しく自己消炎性及び難燃性を向上することはよく知られている。かかる知見に基き本発明者らは特公昭52-24943号に含ハロゲンポリホスホネートをポリエステルに配合したポリエステル組成物を提案した。この組成物は少量の添加で十分な難燃性を有し且つ、諸物性の低下がなく優れたものであるが、残念ながら接炎時に有毒なハロゲンガスが発生するという問題点を有している。更に特開昭49-18145号にジカルボン酸アルキルエステルとグリコールとのエステル交換後、ホスホン酸グリコールエステルを添加し重縮合して低重合変性ポリエステルの得、これを高分子ポリエステルに配合する方法が開示されている。併しながら、該ホスホン酸グリコールエステルはポリエステルの重合時に留出が著しく、リン含有量が少ないものしか得られず、難燃化剤としては不十分なものである。かかる難燃化剤を用いた場合、難燃性を付与するには多量の添加が必要となり、そのためポリエステルの諸物性を著しく劣化せしめるという欠点を有している。たとえ留出を無視して大量のリン化合物

を添加しポリマーを得たとしても高分子量のものが得られず、ポリエステルに配合すると著しく物性を劣化させるという欠点を有して折り、未だ実用的なものが得られていないのが現状である。

発明の開示

本発明の解決すべき課題は、まず、上述のような従来技術の諸欠点を解消し、ポリエステルに少量を共重合若しくは配合することにより、有効且つ接炎時に有害ガスの発生を見ない難燃化成分を見いだすことである。

即ち、本発明の第1の目的は、ポリエステル本来の力学的及び熱的特性を損なうことなく、繊維、フィルム、プラスチック成形品等に容易に成形加工ができ、白度、耐光性並びに耐洗濯性に優れた難燃性ポリエステルを提供するにある。

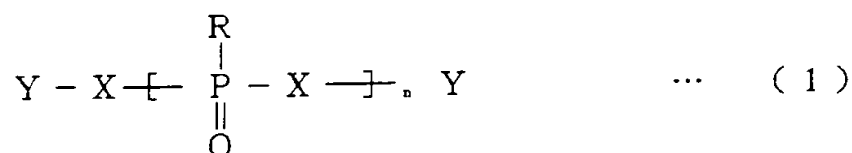
本発明の第2の目的は、ポリエステルとの重合時、熔融混合時或はポリエステル成形加工時に、昇華、揮発、分解、系外逸出、ゲル化等のトラブルを生ずることなく又重合阻害をすることのない難燃化成分を以て、耐熱性に優れた有用な難燃性ポリエステルを工業的に容易且つ経済的に提供することにある。

第3の目的は、製造設備・装置の汚染が少なく、品種、銘柄の切り替えが簡単・容易で、しかもバッチ式或は連続式等の重合方式によって制限されることなく効率的に製造し得る難燃性に優れたポリエステル組成物を提供することにある。

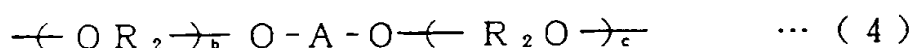
究極の目的は、接炎時に人体に有害なガスの発生がなく、極めて自己消炎性に優れた難燃性ポリエステル繊維、布帛、フィルム、成形品等を提供することにより、火災発生時の人命災害を最小限に食い止めんとすることにある。

上記目的を達成するための本発明の第1番目の態様は、熱可

塑性ポリエステルに対して、下記一般式(1)、

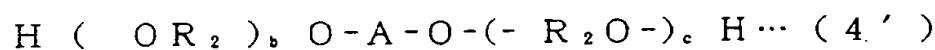


[式中、Rは炭素数1-9のアルキル基、アリール基またはアラルキル基であり、Xは下記一般式(2)、(3)および(4)、

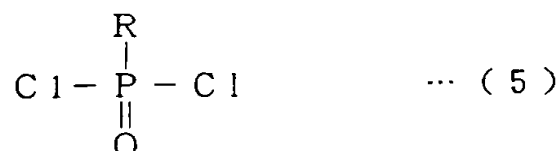


(但し、R₁はリンと結合する炭素数1-4のアルキレン基、R₂は炭素数2-4のアルキレン基、Aはハロゲン原子を含まない二価の芳香族残基、a=1-10およびb, c=0-5である)より選ばれ、Xが式(2)の場合にはn=1且つYは水素または炭素数1-4のアルキル基またはヒドロキシアルキル基であり; Xが式(3)または(4)の場合にはn=1-10且つYは水素である]で表される含リン化合物又はその誘導体成分の少なくとも一種を、リン原子含有量が全重量基準で0.2-3.0重量%となるように共重合せしめたことを特徴とするポリエステル共重合体である。

本発明の第2番目の態様は、下記一般式(3')または(4')、



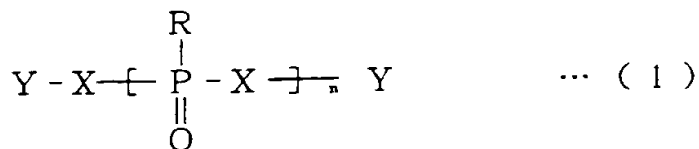
[上式中、R₂、A、a、bおよびcは前記に同じ]で表される化合物と、一般式(5)、



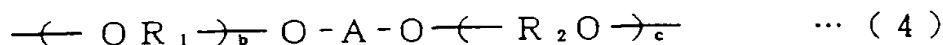
[上式中、Rは前記に同じ]

で表されるP-モノ置換ホスホニルジクロライドの少なくとも一種とを重縮合して得られるポリホスホネート化合物を、リン原子含有量が全重量基準で0.2-3.0重量%となるように熱可塑性ポリエステルに配合したことを特徴とするポリエステル組成物である。

更に、本発明の第3番目の態様は、熱可塑性ポリエステル成分に対して、下記一般式(1)、



[式中、Rは炭素数1-9のアルキル基、アリール基またはアラルキル基であり、Xは下記一般式(2)、(3)および(4)、



(但し、R₁はリンと結合する炭素数1-4のアルキレン基、R₂は炭素数2-4のアルキレン基、Aはハロゲン原子を含まない二価の芳香族残基、a=1-10およびb, c=0-5である)より選ばれ、Xが式(2)の場合にはn=1且つYは水素または炭素数1-4のアルキル基またはヒドロキシアルキル基であり; Xが式(3)または(4)の場合にはn=1-10且つYは水素である]

で表される含リン化合物又はその誘導体成分の少なくとも一種を、ジカルボン酸、ジオール、ジアミン及びジイソシアネートよりなる群より選ばれた共単量体と、リン原子含有量が全重量基準で少なくとも1.0重量%となるように共重合せしめ、次

いで生成した含リン共重合体を無リン熱可塑性ポリエステルに配合し、配合物中のリン原子含有量を0.2-3.0重量%となしたことを特徴とするポリエステル組成物である。

本発明に適用される繊維形成性ポリエステルとしては、通常使用されるポリエステル、即ち、以下に述べるジカルボン酸またはその誘導体とグリコールとの重縮合により得られるポリエステルが使用できる。例えばジカルボン酸として、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、4,4-ジフェニルジカルボン酸、ビス-(4-カルボキシフェニル)エーテル、ビス-(4-カルボキシフェニル)スルホン、1,2-ビス(4-カルボキシフェノキシ)エタン、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-スルホプロポキシイソフタル酸、ジフェニル-p, p'-ジカルボン酸、p-フェニレンジ酢酸、ジフェニルオキシド-p, p'-ジカルボン酸、トランス-ヘキサヒドロテレフタル酸、及びそれらのアルキルエステル、アリールエステル、エチレングリコールエステル等のエステル形成性誘導体が挙げられる。中でも特に有用なものとしては、主成分として少なくとも80モル%のテレフタル酸又は2,6-ナフタレンジカルボン酸よりなり、それ以外の芳香族ジカルボン酸及びアジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカメチレンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその他のエステル形成性誘導体の1種以上を20モル%を限度として少量混合して使用してもよい。

一方、グリコール成分として、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリメチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロ

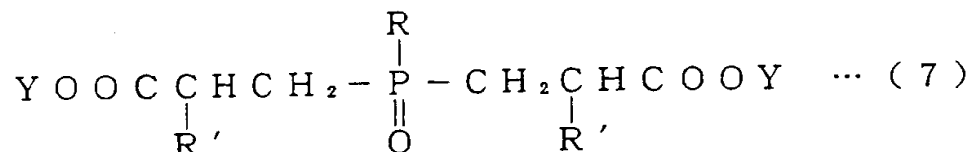
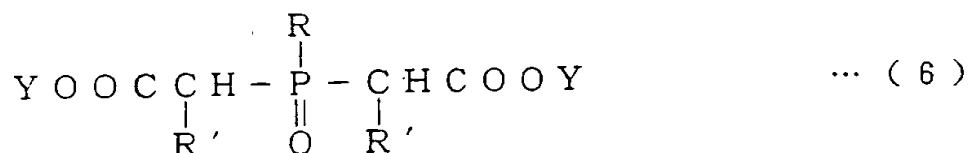
ヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、キシリデンジオール、2, 2'-ジメチルトリメチレングリコール及びこれらの誘導体等が挙げられる。中でも有用なものは、主成分として少なくとも80%のエチレングリコール又は1, 4-ブタンジオールよりなり、その他のグリコール成分及びエステル形成性誘導体の1種以上をジオール成分の20モル%を限度として少量混合して使用してもよい。

又、1分子中にカルボン酸基とアルコール基を有するオキシカルボン酸成分、例えば4-オキシ安息香酸、4-ヒドロキシエトキシ安息香酸、オキシピバリン酸等も必要に応じ使用することができる。

又、上記ポリエステルが実質的に線状ポリマーである限り、必要に応じて少量の一官能性化合物、例えば安息香酸、ベンゾイル安息香酸、酢酸、メトキシポリエチレングリコール等、或は三官能性以上の化合物、例えばグリセリン、ペンタエリスリトール、トリメリット酸、ピロメリット酸、リン酸化合物及びこれらのエステル形成性誘導体を添加することもできる。

ポリエステルの重合度としては、通常の繊維に使用される程度のものであればよいが、好ましくは極限粘度 $[\eta]$ が0.5以上、好ましくは0.6-1.5、更に好ましくは0.65-1.0である。

本発明の上記第1番目の態様に使用する一般式(1)で示される含リン化合物中、Xが一般式(2)であるジカルボン酸又はそのエステルとしては、例えば、



[上式中、RおよびYは前記に同じであり、R'は水素またはメチル基を示す]等があり、具体的には、上記一般式中のRとしては、例えばC₆H₅-, Me-C₆H₄-, (Me)₂-C₆H₃-, Et-C₆H₄-等のアリール基またはアルカリール基；C₆H₅-CH₂-, (Me)C₆H₄-CH₂-, C₆H₅-CH₂CH₂-, (Me)₂C₆H₃-CH₂-等のアラルキル基等が挙げられる。中でも有用なものは、フェニル基、トルイル基であり、特にフェニル基が耐熱性に優れ最も好ましい。又、R'は水素又はメチル基であり、炭素数2以上では立体障害を生ずるので好ましくない。

このような、含リンジカルボン酸またはそのエステルの好適な例として、更に具体的には、

ビスー(2-カルボキシメチル)フェニルホスフィンオキシド、

ビスー(2-カルボキシメチル)m-トルイルホスフィンオキシド、

ビスー(2-カルボキシメチル)p-トルイルホスフィンオキシド、

ビスー(2-カルボキシメチル)キシリルホスフィンオキシド、

ビスー(2-カルボキシメチル)ベンジルホスフィンオキシド、

ビスー（２－カルボキシメチル）*m*－エチルベンジルホスフィンオキシド、

ビスー（２－カルボキシエチル）フェニルホスフィンオキシド、

ビスー（２－カルボキシ－イソプロピル）フェニルホスフィンオキシド、

ビスー（２－カルボキシエチル）*m*－トルイルホスフィンオキシド、

ビスー（２－カルボキシ－イソプロピル）*m*－トルイルホスフィンオキシド、

ビスー（２－カルボキシエチル）*p*－トルイルホスフィンオキシド、

ビスー（２－カルボキシエチル）キシリルホスフィンオキシド、

ビスー（２－カルボキシエチル）ベンジルホスフィンオキシド、

ビスー（２－カルボキシ－イソプロピル）ベンジルホスフィンオキシド、

ビスー（２－カルボキシエチル）*m*－エチルベンジルホスフィンオキシド、

及びこれらの環状酸無水物、或はこれらのメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、エチレングリコールエステル、プロピレングリコールエステル、ブタンジオールとのエステル等が挙げられる。

これらの含リンジカルボン酸化合物の製造方法には、*P*－置換ジクロロホスフィンに不飽和化合物を反応させて製造する方法、或は*P*－置換ジクロロホスフィン又はジクロロホスフィン

オキシドとグリニャール試薬、或は有機金属化合物を反応させて製造する方法がある。反応収率、操作性、品質等の観点から前者のP-置換ホスフィンに不飽和化合物、例えば、マロン酸エチル、マロン酸メチル等のマロン酸エステル類、アクリロニトリル、アクリル酸、アクリル酸エステル、メチルメタクリレート等を付加反応して製造する方法が好ましい。

例えば、ビスー(2-カルボキシメチル)フェニルホスフィンオキシドは、ジクロロフェニルホスフィンとマロン酸エチルとを反応させた後、酸性にし次いで加熱処理して得られる化合物を、過酸化水素等の酸化剤を用いて酸化することにより得られる。又、例えば、ビスー(2-カルボキシエチル)フェニルホスフィンオキシドは、M. M. Rauhut, I. Hechenbleikner, Helen A Currier, F.C. Schaefer and V.P Wystrach著、J. Am. Chem. Soc., 81, 1103-1107 (1959)に記載の如く、フェニルホスフィンにアクリロニトリルを付加反応したのち、酸化し次いでアルカリ加水分解して得られる。本発明に使用する上記含リンジカルボン酸化合物は上記一般式に示すように、分子構造がP-C結合のホスフィンオキシド骨格を有する左右対称形であり、左右に有する二つの官能基は共にフロンティア電子密度が等価のカルボキシル基であり、各種の化学反応、例えばエステル化反応、アミド化反応、等の反応速度は同じである。又ジカルボン酸基のP-置換基をアリール基としたことにより著しく耐熱性が向上し沸点が高く揮発しないこと等の点から、該化合物を共重合した化合物の耐熱性、力学特性は非対称の物の共重合物に比べて優れており、ポリエステル繊維、フィルムその他の成形物の製造において蒙る200-300℃程度の高温がかかる工程で使用するのに好都合である。

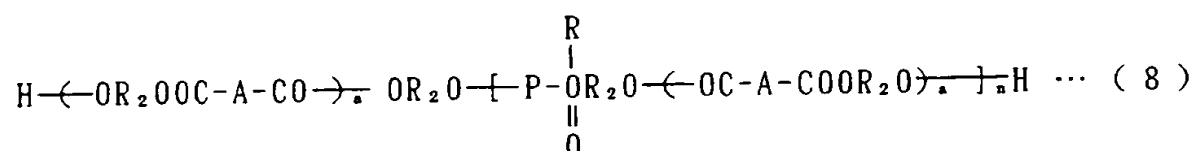
上記の特別な構造単位を連鎖成員として含有するポリエステル共重合体は、例えばテレフタル酸を主成分とするジカルボン酸成分とエチレングリコールを主成分とするグリコール成分とより、公知の方法でポリエステルの製造するに際し、前記一般式(1)のXが一般式(2)で表される含リンジカルボン酸を添加共重合させて得られる。この含リンジカルボン酸は遊離のジカルボン酸或は環状酸無水物であってもよく、またアルキルエステル、グリコールエステルであってもよい。その添加の時期は、必要に応じて、エステル交換反応工程、或は重縮合前、重縮合中または重縮合完了の僅か前を選ぶ。かかる添加時期によって本発明の物が制約を受けるものではないが、均質な共重合体を得るために重縮合中迄の工程で添加することが好ましい。当然のことながら、エステル交換反応及び重縮合反応は公知の触媒の使用下で行う。

かかる共重合ポリエステルの製造時或は成形加工時に、顔料、艶消し剤、蛍光増白剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、制電剤及び有機アミン、有機カルボン酸アミド等のエーテル結合抑制剤等、必要に応じて種々使用することができる。

上記含リンジカルボン酸成分の量は、得られるポリエステル中のリン原子含有量が 2,000-30,000 ppm、好ましくは 3,000-20,000ppm, 更に好ましくは 5,000-15,000ppmとなるように添加する。勿論使用するジカルボン酸及びグリコール成分の組成によって異なるが、概ね全酸成分の 2-20モル%の範囲内である。2,000ppm未満では難燃性に乏しく、30,000ppmより多い場合は、難燃効果が飽和される上に、ポリエステル本来の諸特性を著しく低下させるので好ましくない。勿論高含量のポリエステル共重合体を一旦製造し、目的のリン含有量となるよう

に通常のポリエステルと混合して成形加工することもできる。

次いで、本発明の第1番目の態様に使用する一般式(1)で示される含リン化合物中、Xが一般式(3)である含リンビスヒドロキシ化合物は、下記一般式(8)、



[但し、R, R₂, A, aおよびnは前記に同じ]

で表され、通常下記一般式(5)で示されるリン化合物と、一般式(3')で示されるエステル結合を有するジヒドロキシ化合物とを低温で反応させることにより得られる。



[但し、R, R₂, Aおよびaは前記に同じ]

一般式(5)で表わされるP-モノ置換ホスホニルジクロリドとしては、例えばメチルジクロロホスフィンオキシド、エチルジクロロホスフィンオキシド、プロピルジクロロホスフィンオキシド、イソプロピルジクロロホスフィンオキシド、ブチルジクロロホスフィンオキシド、ヘキサメチルジクロロホスフィンオキシド、オクチルジクロロホスフィンオキシド、2-エチルヘキシルジクロロホスフィンオキシド、シクロヘキシルジクロロホスフィンオキシド等のアルキル或はシクロアルキルジクロロホスフィンオキシド類、フェニルジクロロホスフィンオキシド、トリルジクロロホスフィンオキシド、キシリルジクロロホスフィンオキシド等のアリール、アルカリール或はアラル

キルジクロロホスフィンオキシド類、等が挙げられる。これらの中でも、耐熱性、耐候性の優れているアリアル、アルカリアル或はアラルキルジクロロホスフィンオキシドが好適であり、特にフェニルジクロロホスフィンオキシドが好ましい。

一般式(3')で表されるエステル結合を有する芳香族ビスヒドロキシ化合物としては、ハロゲンを含まない2価の芳香環Aを骨格とするジカルボン酸及びエステル誘導体に(イ)エポキシドを付加反応させるか、(ロ)該ジカルボン酸または酸クロライドをアルカリ土類金属の存在下、ハロゲン化アルコールと反応させるか、(ハ)ポリエステルを通常公知の方法で加水分解するか、(ニ)該ジカルボン酸又はその誘導体をグリコールで公知の触媒の存在下にエステル交換反応をして得ることができる。(イ)の方法の場合、エポキシドとしては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシドなどのオレフィンオキシドがある。(ロ)の方法の場合、ハロゲン化アルコールとしては例えばエチレンクロルヒドリン、3-クロルプロパノール(1)、2-クロル-1-メチルプロパノール(1)、4-クロルブタノール(1)、エピクロルヒドリン等がある。又、(ハ)及び(ニ)の方法の場合は、公知の触媒の存在下で通常行われている例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等をエチレングリコール等で加水分解したり、テレフタル酸或はジメチルテレフタレートをエチレングリコールとエステル交換反応して容易に得られる。

これらのいずれの方法でも良いが、(ニ)の方法は通常のポリエステル製造工程の一つであるエステル交換反応のため、その工程より容易に抜き出すことが出来るので有利に用いられる。

かかるグリコール或はエポキシ化合物は目的、用途によって選べるが、生成する含リンビスヒドロキシ化合物のリン含有率を高める必要がある場合は炭素原子数の少ないエチレングリコール及びエチレンオキサイドが好ましい。かかる反応は一般式(3')のaの平均値が1-2、好ましくは1.5以下になるように調整する。2を越えるとジエチレングリコール成分が増加しポリエステル物性を低下させたり、副反応を生じたりする場合があり好ましくない。言うまでもないが1未満のものは重合を阻害したり、リン化合物との反応性を低下させたりするので好ましくない。

一般式(3')のジヒドロキシ化合物の骨格をなすAは、ハロゲン原子などを含有しない二価の芳香族有機残基であり、例えば、



[但し、Bは炭素原子数1-3のアルキレン基、アルキリデン基、O、S、SO₂を表す]が挙げられる。勿論、この骨格に炭素原子数1-3のアルキル基、スルホン酸基、リン酸基及びその金属塩等が結合されていてもよい。かかる骨格を有するジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、

2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、ビスー（カルボキシフェニル）エーテル、ビスー（4-カルボキシフェニル）スルホン、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、等が挙げられ、これらを1種以上混合して使用することもできる。これらの炭素原子数が余りに大きいと、一般式（8）のリン含有率が低下し、延いては難燃性効果を低減させるので、炭素原子数は20以下、好ましくは15以下のものが好ましい。中でもテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等が熱安定性、難燃効果に優れており好適である。

これら上記一般式（5）のリン化合物と一般式（3'）のアルコール性水酸基を有するジヒドロキシ化合物を反応せしめることにより、一般式（8）の含リンビスヒドロキシ化合物を容易に得ることができる。かかる反応は従来公知の溶液法、熔融法或は界面反応法等の技術が適用できる。中でも、調整及び精製の容易さの点で溶液法が好適である。又、溶液法の溶剤としては比較的極性の低いものが好適で、他たとえばテトラヒドロフラン、トリクレン、ジクロロエタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、四塩化炭素、パークレン等が挙げられる。

通常、高温下の反応は副反応が生成し易いことはよく知られているが、前述した一般式（5）のP-モノ置換ホスホニルジクロリドは極めて反応性に富んだものであり、又一般式（3'）のビスヒドロキシ化合物はアルコール性水酸基で反応性に富んだものであるため、低温で容易に反応が進行し副反応物の生成を抑制することができる。従って、仕込み比率によって任意に、即ち一般式（8）のnを調整することができる。余りにn

が大きいとポリエステル重合時の反応性が乏しくなり好ましくない。ポリエステルの主鎖中に均一に導入するには平均の n は $1 - 3$ 、好ましくは $1 - 1.5$ の範囲に調整することが好ましい。

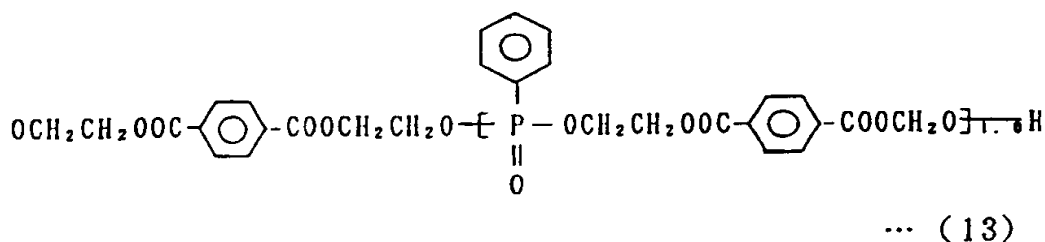
従って、反応時の仕込み量は一般式 (5) のリン化合物 1 モル当たり一般式 (3') のビスヒドロキシ化合物のモル数は $2 - 4 / 3$ モル、好ましくは $2 - 5 / 3$ モルの範囲とする。モル数が等モル比に近付くに従い重合度 n が 4 以上のポリマーになる。又、一般式 (3') のモル数が 2 モルを越えると未反応のビスヒドロキシ化合物が混入され、ポリエステルの物性を低下させたりする原因になる場合があるので好ましくない。

かくして得られた、一般式 (8) の含リンビスヒドロキシ化合物は、熱可塑性ポリエステルに添加共重合させるが、添加の時期はエステル交換反応工程、或は重縮合前、重縮合中または重縮合完了の僅か前等、必要に応じて選ぶことができる。かかる添加時期によって本発明が制約を受けるものではないが、既に該含リンビスヒドロキシ化合物はグリコールエステルの構造をしているので、エステル交換反応完了後の工程で添加することが好ましい。当然のことながらエステル交換反応及び重縮合反応には公知の触媒を使用する。

この態様において用いる一般式 (8) の含リンビスヒドロキシ化合物は、重合度 n が 2 以下の低分子であり、両末端基はいずれも活性の高いエステル形成性のグリコール性水酸基を有しているため、ポリエステルの重縮合反応系に存在させても、重縮合反応を阻害することなく容易に共重合され、均一な線状ポリエステルが形成される。

特に前述した如く、ホスホン酸グリコールエステル例えば、

フェニルホスホン酸-ビス-ヒドロキシエチルエステル等は重合時に系外へ留出し、共重合したポリエステル中のリン残存率は40%以下に対して、本発明の一般式(8)において、Rがフェニル基、R₂がエチレン基、Aがフェニレン基、n=1.0からなる、



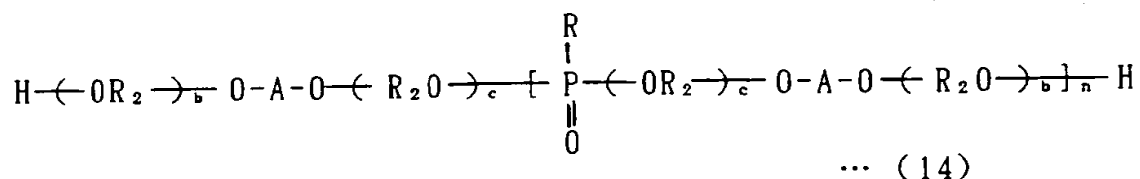
の構造を有する、フェニルホスホン酸-ビス-ヒドロキシエチルエステルと類似した構造の含リンビスヒドロキシ化合物であっても、芳香族ジカルボン酸を事前に、例えばエポキシ化合物或はグリコールを反応させてエステル結合で封鎖したアルコール性水酸基に誘導させたホスホン酸化合物としたため、既に縮合が完結した形状のエステル結合を含有する安定な大きい分子であるためか、極めて熱安定性の優れ、低沸点物の生成が全く無く、従って重縮合時に留出物がなく容易に共重合ポリエステルが得られ、このようにして得られたポリエステル中のリン残存率が理論値の98%以上であることは驚くべきことである。

重縮合反応或は成形加工時に、必要ならば熱安定剤、着色防止剤、顔料、艶消し剤、反応促進剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、制電剤及び有機アミン、有機カルボン酸アミド等のエーテル結合抑制剤等の添加剤を用いてもよい。

一般式(8)の含リンビスヒドロキシ化合物の量は、得られるポリエステル中のリン原子含有量が2,000-30,000ppm、好ましくは3,000-20,000ppm、更に好ましくは5,000-15,000

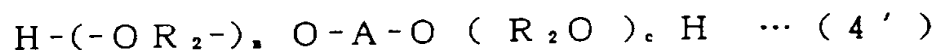
ppmとなるように添加する。勿論使用するジカルボン酸及びグリコール成分の組成によって異なるが、概ね全グリコール成分の2-20モル%の範囲内である。2,000ppm未満では難燃性に乏しく、30,000ppmより多い場合は、難燃効果が飽和される上に、ポリエステル本来の諸特性を著しく低下させるので好ましくない。勿論高含量のポリエステル共重合体を一旦製造し、目的のリン含有量となるように通常のポリエステルと混合して成形加工することもできる。

次いで、本発明の第1番目の態様に使用する一般式(1)で示されるリン化合物中、Xが一般式(4)である含リンビスヒドロキシ化合物は、下記一般式(14)、



[但し、R, R₂, A, b, c及びnは前記に同じ]

で表され、通常前記一般式(5)で示されるP-モノ置換ホスホニルジクロリドと、下記一般式(4')で示されるエーテル結合を有するジヒドロキシ化合物とを低温で反応させることにより容易に得られる。



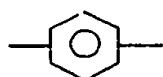
[但し、R₂, A, bおよびcは前記に同じ]

一般式(4')で表されるエーテル結合を有する芳香族ジオキシ化合物としては、Aを骨格とするフェノール性ジオールと(イ)エポキシドを付加反応せしめるか、(ロ)アルカリ土類金属の存在下でハロゲン化アルコールを反応せしめることにより容易に得られる。(イ)の場合のエポキシドとしては例えば

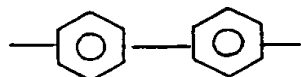
エチレンオキシド、(ロ)の場合のハロゲン化アルコールとしては例えばエチレンクロルヒドリン、3-クロロプロパノール-1、エピクロルヒドリン、等が挙げられる。

(イ)、(ロ)のいずれの方法においても、炭素原子数の余りに大きいものを用いると反応性の低下や副反応の生成があり好ましくない。反応性や生成する含リンジオキシ化合物のリン含有率の点から、炭素数2のエチレンオキサイドが最も好ましい。かかるエチレンオキサイドのような付加反応の場合は、実質的に等モルを反応させることが好ましいが、平均付加モル数が1.5モル以下ならば使用することができる。しかし、2モル以上付加されるとポリエステル物の物性の低下、着色、その他の副反応を生じ好ましくない。

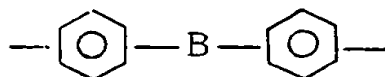
一般式(4')のジオキシ化合物の骨格をなすAは、ハロゲン原子などを含有しない二価の芳香族有機残基であり、例えば



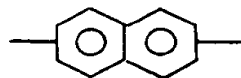
... (9)



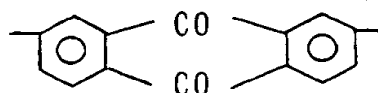
... (10)



... (11)



... (12)



... (15)

等が挙げられる。勿論、この骨格に炭素原子数1~3のアルキル基、スルホン酸基、リン酸基及びその金属塩等が結合されて

いてもよい。かかる骨格を有するジオール化合物としては、例えばハイドロキノン、レゾルシン、2-メチルレゾルシン、1, 5-ジヒドロキシベンゼン-3-スルホン酸ソーダ、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、2, 2'-ジヒドロキシジフェニル、ビスフェノールA、ビスフェノールB、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、4, 5-ジヒドロキシナフタレン-2, 7-ジスルホン酸ソーダ、ヒドロキシベンゾフェノン、1, 5-ジヒドロキシアントラキノン、1, 8-ジヒドロキシアントラキノンなどがあり、これらの単独使用や2種以上混合して使用することもできる。これらの炭素原子数が余りに大きいと、一般式(14)のリン含有率が低下し、難燃性効果が低減するので、炭素原子数は20以下が好ましく、更に好ましくは15以下である。中でもビスフェノールA、ビスフェノールS等のビスフェノール類及びベンゼンスルホン酸系が熱安定性、難燃効果に優れており好適である。

一般式(5)のリン化合物と一般式(4')のアルコール性水酸基を有するジオキシ化合物との反応は従来公知の溶液法、溶融法或は界面反応法等の技術が適用できる。中でも、調整の容易さ、精製の容易さの点で溶液法が好適である。かかる反応の際に、必要ならば熱安定剤、着色防止剤、顔料、反応促進剤、蛍光剤などの添加剤を用いてもよい。また溶液法の溶剤としては比較的極性の低いものが好適で、例えばテトラヒドロフラン、トリクレン、ジクロロエタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、四塩化炭素、パークレンなどが挙げられる。

得られた一般式(14)の含リンビスヒドロキシ化合物において、余りにnが大きいものでは生成物の耐熱性や着色、その他

の物との反応、共重合時に反応性が乏しくなり好ましくなく、平均の n が 1 ~ 3 が好ましく、更に好ましくは 1 ~ 1.5 である。

本発明に使用する上記一般式 (14) で示す含リンビスヒドロキシ化合物は上記式に示すように、分子構造が P-O 結合が左右対称形であり、左右に有する二つの官能基は共に等価であり、各種の化学反応、例えばエステル化反応、アミド化反応、等の反応速度は同じである。又対称の構造を有する為に、該化合物を共重合した化合物の耐熱性、力学特性は非対称のものの共重合物に比べて優れており、ポリエステル繊維の製造に於いて受ける 150 ~ 300 °C 程度の高温がかかる工程にて使用するのに好都合である。

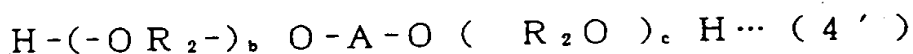
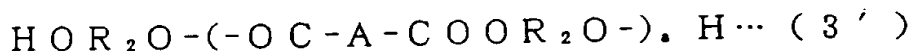
上記一般式中の残基 R のアリール基は、例えば C_6H_5- 、 $Me-C_6H_4-$ 、 $(Me)_2-C_6H_3-$ 、 C_6H_4-Et が例示され、又アラルキル基は、例えば $C_6H_5-CH_2-$ 、 $Me-C_6H_4-CH_2-$ 、 $C_6H_5-CH_2CH_2-$ 、 $(Me)_2C_6H_3-CH_2-$ 等が挙げられる。中でも有用なものは、フェニル基、トリル基であり、特にフェニル基が耐熱性に優れ最も好ましい。

かしくて得られた、一般式 (14) の含リンビスヒドロキシ化合物は、熱可塑性ポリエステルに添加共重合させるが、その添加の時期は、必要に応じて、エステル交換反応工程、或は重縮合前、重縮合中または重縮合完了の僅か前を選ぶ。かかる添加時期によって本発明の物が制約を受けるものではないが、均質な共重合体を得るために重縮合中迄の工程で添加することが好ましい。当然のことながら、エステル交換反応及び重縮合反応は公知の触媒の使用下で行う。

かかる共重合ポリエステルの製造時或は成形加工時に、顔料、艶消し剤、蛍光増白剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、制電剤及び有機アミン、有機カルボン酸アミド等のエーテル結合抑制剤等、を必要に応じて種々使用することができる。

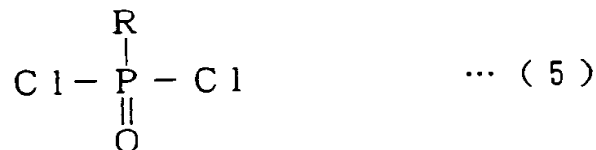
上記含リンジヒドロキシ化合物の量は、得られるポリエステル中のリン原子含有量が2,000-30,000ppm、好ましくは3,000-20,000ppm、更に好ましくは5,000-15,000ppmとなるように添加する。勿論使用するジカルボン酸及びグリコール成分の組成によって異なるが、概ね全グリコール成分の2-20モル%の範囲内である。2,000ppm未満では難燃性に乏しく、30,000ppmより多い場合は、難燃効果が飽和される上に、ポリエステル本来の諸特性を著しく低下させるので好ましくない。勿論高含量のポリエステル共重合体を一旦製造し、目的のリン含有量となるように通常のポリエステルと混合して成形加工することもできる。

本発明の第2番目の態様は、前記第1番目の態様における一般式(1)のうち、下記一般式(3')または(4')、



[上式中、 R_2 、 A 、 a 、 b および c は前記に同じ]

で表されるビスヒドロキシ化合物と、一般式(5)、



[上式中、 R は前記に同じ]

で表されるP-モノ置換ホスホニルジクロライドの少なくとも一種とを重縮合して得られるポリホスホネート化合物を、リン

原子含有量が全重量基準で0.2-3.0重量%となるように熱可塑性ポリエステルに配合したことを特徴とするポリエステル組成物である。

ここで適用される一般式(3')及び(4')のビスヒドロキシ化合物並びにP-モノ置換ホスホニルジクロライドについては、前記第1番目の態様において詳述した。特に、ビスヒドロキシ化合物を取得するための記述の方法(イ)-(ニ)において、芳香族ジカルボン酸にエポキシドを付加反応させる(イ)の方法は、付加モル数が芳香族ジカルボン酸に対して実質的に等モル〜1.5モルとすることが好ましく、2モル比に近くなるとジエチレングリコール成分が増加し、ポリエステルの物性を低下させるので好ましくない。又、ポリエステルの加水分解する(ハ)及びジカルボン酸とグリコールとのエステル交換による(ニ)の方法の場合は、芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分との平均比率が1:1〜1:1.5の範囲になるように調整する。すなわち一般式(3')のaの値が1〜2、好ましくは1〜1.2更に好ましくは実質的にa=1とする。aの値が2を越えると難燃化剤であるポリホスホネート中のリン含有率が低下するため、配合したポリエステルは難燃性能が低下する。難燃性能の低下を補うために配合量を多くするとポリエステル組成物の物性を低下させることになるので好ましくない。

ビスヒドロキシ化合物を得るための芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、4,4-ジフェニルジカルボン酸、ビス-(4-カルボキシフェニル)エーテル、ビス-(4-カルボキシフェニル)スルホン、1,2-ビス-(カルボキシフェノキシ)エタン、5-ナトリウムス

ルホイソフタル酸、5-スルホプロポキシイソフタル酸、ジフェニル-p, p'-ジカルボン酸等が挙げられる。中でも汎用で且つ安価なテレフタル酸が好適である。

第2番目の態様においては、このような一般式(3')又は(4')で示される芳香族ジカルボン酸又はその誘導体のビスヒドロキシ化合物と一般式(5)で示されるP-モノ置換ホスホニルジクロライドとを脱塩酸重縮合反応してポリホスホネートを得るが、該ビスヒドロキシ化合物1モルに対し該リンクロライドが0.8~1.2モル、好ましくは0.9~1.1モルを反応させることにより容易に高重合のポリホスホネートを得ることができる。この範囲を外れた場合は、本発明に適合する重合体を得られず、このものをポリエステルに配合すると諸物性を損ない好ましくない。

本態様に適合するポリホスホネートの分子量は化合物の種類によっても異なるが、通常数分子縮合すると著しく耐溶剤性、耐熱性、ポリエステルとの相溶性が向上するため、重量平均分子量(GPCで測定)として5,000以上あれば充分目的を達成することができる。分子量が5,000未満の場合は、耐溶剤性、耐熱性及びポリエステルに配合した際、ポリエステルの重合度、溶融粘度等を低下させたり、着色などが生じる傾向にあり好ましくない。より好適な分子量は6,000以上更に好ましくは8,000~30,000である。

かかるポリホスホネートを合成する方法としては、(a)ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、及び必要ならば塩酸吸着剤、例えば第3級アミン等の存在下に、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン等の炭化水素系、クロロホルム、

テトラクロルエント、トリクロルエタン、トリクロルエチレン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素系等の溶剤中で行なう溶液重合法、(b) 無触媒或は塩化亜鉛、塩化カルシウム、塩化マグネシウムなどのハロゲン化金属塩を触媒として加熱溶融して反応する溶融重合法あるいは(c) 界面重合法等があり、目的用途により選択して採用することができる。中でも反応条件、重合度或は精製等の調整が容易な溶液重合法が好適である。何れにしても、重合条件は重合法及び使用する化合物の種類により異なるが、一般式(3'), (4'), (5)の化合物は何れも極めて反応性に飛んだ官能基を有しているため、フェノール性水酸基の如く反応活性度の低い場合の様に200℃以上の高い温度を必要とせず、180℃以下好ましくは150℃以下更に好ましくは120℃以下の低温で容易に反応が進行する。寧ろ低温で反応することにより副反応が生ぜず高重合体が得られるので好ましい。

本発明は、上記の如く得られた高重合体のポリホスホネートをポリエステルに対してリン原子として全重量基準で0.2~3.0重量%、好ましくは0.4~3.0重量%、更に好ましくは0.5~2.0重量%配合してなるポリエステル組成物である。配合せるポリホスホネートがリン原子としてポリエステルに対して、0.2重量%未満の場合は難燃効果が不充分であり、一方3重量%を越えて必要以上に配合すると難燃効果は飽和される上にポリエステルの諸物性を著しく低下せしめ好ましくない。

本発明の第2番目の態様におけるポリエステル組成物は、前記ポリエステルに前述のポリホスホネートを配合して成るが、配合方法としては、ポリエステル重縮合完了後の如何なる工程

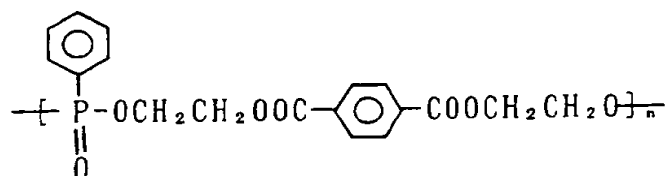
で行っても良い。例えばポリエステル重縮合完了後重合釜に添加混合し熔融成形する方法、或はポリエステル重合体を一度チップ又は粉末に加工した後再度熔融し添加混合して成形する方法、またポリホスホネートを大量に配合したマスターチップを作成した後、通常のポリエステルで希釈混合して所定の配合量とし成形する方法等が採用できる。これらの配合機としては、通常用いられる攪拌羽根付きオートクレーブ、ニーダ、ヘンシェルミキサー、或はスタチックミキサー等が使用できる。併しながら、本発明のポリホスホネートをポリエステルに配合して難燃性のポリエステル組成物を得る際、混合熔融する時間ができるだけ短い方が望ましく、特にスタチックミキサーは成形加工時に例えば、紡糸口金或は紡糸口金への導入パイプ内にスタチックミキサーを用い、混合した後極めて短時間に紡糸口金より吐出して紡糸する等できて好ましい方法である。

本態様のポリエステル組成物は必要に応じて、顔料、染料、制電剤、耐光剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、蛍光剤、カーボンブラック、酸化チタン、リン化合物等公知のポリエステル用助剤を含有していてもよい。

以上述べた如く、本発明の第2番目の態様におけるポリエステル組成物は、繊維、フィラメント、フィルム、或はプラスチック成形物に成形加工する際に、難燃化剤が昇華飛散することなく工業的に容易に成形でき、得られた成形物は極めて白度が高く、耐洗濯性、耐光性、耐熱性に優れ且つ分散染料に対する親和性、紫外線に対する安定性等を兼ね具え良好な難燃性を有した産業的に有用なものである。

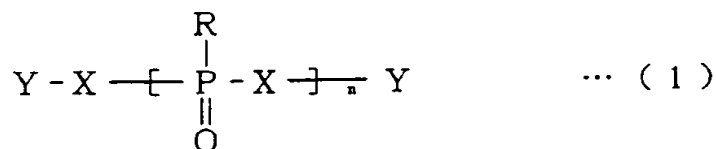
特に本態様のポリエステル組成物は、配合するポリホスホネートが例えば、一般式(3')で示されるビスヒドロキシ化合

物がビスー（ω-ヒドロキシエチル）-テレフタレート、一般式（5）で示されるホスホニルジクロリドがフェニルホスホン酸ジクロリドから成るポリホスホネートの場合は下記構造、



を有し、ポリエチレンテレフタレートの構造と類似の構造を有するため、極めて相溶性が高く且つ、結晶性の障害が少ないためか、仮撚加工等の過酷な処理に対しても極めて優れた特性を有するという著しい特徴を有するものである。

本発明の第3番目の態様は、熱可塑性ポリエステル成分に対して、第1番目の実施態様で述べた下記一般式（1）、



〔式中、R、X、Yおよびnの定義は前記と同じ〕

で表される含リン化合物又はその誘導体成分の少なくとも一種を、ジカルボン酸、ジオール、ジアミン及びジイソシアネートよりなる群より選ばれた共単量体と、リン原子含有量が全重量基準で少なくとも1.0重量%となるように共重合せしめ、次いで生成した含リン共重合体を通り熱可塑性ポリエステルに配合し、配合物中のリン原子含有量を0.2-3.0重量%となしたことを特徴とするポリエステル組成物である。

上記一般式（1）で示す含リン化合物を構成成分とする含リン共重合体としては、例えば、他の化合物とエステル結合したもの、アミド結合で反応したもの、ウレタン結合で反応したもの、

の、エーテル結合で反応したもの等が採用できる。

エステル結合させるものとしては、例えば含リン化合物がジカルボン酸の場合は2個のOH基を有するジオール化合物と、又含リン化合物がジオールの場合はジカルボン酸との反応で達成できる。

かかるジカルボン酸としては、好ましくは、ポリエステル繊維と同様の骨格構造を有するアジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、等の脂肪族ジカルボン酸類、及びその誘導体やエステル誘導体、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、4,4-ジフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びそれらの誘導体、それらのアルキルエステル、アリールエステル、エチレングリコールエステル誘導体等である。

一方、ジオール成分としては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリメチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等が挙げられる。又、ウレタン結合を有するものは、上記一般式(1)で示す含リン化合物のジオールをジイソシアネート化合物と反応させて得られる。

更にアミド結合を有するものは、上記一般式(1)で示す含リン化合物のジカルボン酸をジアミンと反応させて得られる。

含リン共重合体中のリン原子の含有率は少なくとも1重量%、好ましくは3重量%、更に好ましくは4-10重量%になるように組成を設定する。リン原子の含有率が1重量%より少なくな

れば、難燃性を発現させる為に熱可塑性ポリエステル中に配合させる含リン共重合体の量が多くなり、得られたポリエステル組成物の熱的劣化や力学特性の低下、着色の増加等の弊害につながる。

含リン共重合体の重合度は、余りに低いと耐熱性が劣り熱可塑性ポリエステルと混合した場合に劣化が著しく、又余りにも重合度が高くなり過ぎると混合時に大きな動力、装置が必要となったり、或は混合が十分に達成できなかつたり、繊維とした場合もその均一性が低下するという欠点がある。好ましくは、重合度は5以上、更に好ましくは10-100である。重合度の大小は本含リン共重合体の配合の方法により適宜選定する。例えば、熱可塑性ポリエステルの重合時、それもエステル交換終了時等、初期の段階で添加する際は重合度は50以上が好ましく、ポリエステル重合の中期以降に配合する際は重合度は20-70位が好ましい。

含リン共重合体のポリエステルへの配合は熱可塑性ポリエステルの重合開始時点に行う。好ましくは、テレフタル酸のジカルボン酸の末端がエチレングリコールに置換されたエステル交換終了後に行う。更に好ましくは、ポリエステルの重合が完了しない時点、例えば極限粘度 $[\eta]$ が0.4以前に添加することが好ましい。更に好ましくは、 $[\eta]$ が0.1-0.3である。0.1より小さい場合には、ポリエステルの重合系に、エチレングリコール等のアルコール成分が多く、含リン共重合体が熱可塑性ポリエステル中へ均一に導入されにくい。

含リン共重合体の配合率としては、ポリエステル組成物の力学的特性、熱的物性、難燃性等を低下させない範囲であれば、特に限定しないが、好ましくはポリエステルに対して25重量%

以下、更に好ましくは15重量%以下の範囲内で、得られるポリエステル組成物中のリン原子含有量が 2,000-30,000ppm、好ましくは3,000-20,000ppm、更に好ましくは 5,000-15,000 ppmとなるように添加する。2,000ppm未満では難燃性に乏しく、30,000ppm より多い場合は、難燃効果が飽和される上に、ポリエステル本来の諸特性を著しく低下させるので好ましくない。

含リン共重合体を配合して得られたポリエステル組成物の紡糸は、通常の熔融紡糸方式により可能であるが、スピンドロー、高速紡糸、複合紡糸のいずれも採用可能である。繊維の繊度は通常1デニール以上であるが、用途に応じて更に細い繊維も紡糸可能である。

繊維断面についても、円形断面だけでなく、三角断面、偏平断面、四角断面、多角形断面、中空断面等の非円形断面も可能である。

又、紡糸において、通常の繊維の紡糸と同じく、顔料、艶消し剤、蛍光増白剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、制電剤及び有機アミン、有機カルボン酸アミド等のエーテル結合抑制剤等、必要に応じて種々使用してもよい。

発明を実施するための最良の形態

以下実施例により本発明をより具体的に説明する。実施例中「部」とあるのは全て「重量部」を意味する。

固有粘度 $[\eta]$ は、フェノール/テトラクロロエタン=6/4の混合溶剤中20℃で常法により求めた。融点はDSCの吸熱ピークから求めた。また難燃性の評価は、45°コイル法による接炎回数(JIS L-1091 D)に準じて測定し表示した。即ち、紡出フィラメント束を長さ22cmに切断して1g採取し、一方の端を固定して他方の端をハンドドリルに挟み

20回撚をかけ、二つ折にして自然解撚して長さ約10cmの撚棒を作る。この撚棒を用いてコイルの中に入れ45°傾斜に固定して下方から接炎し10cm燃焼するに要する回数を測定し、10回測定した平均値で示した。接炎回数では通常2.3回以上、好ましくは3.5回以上である（尚、LOIの評価では通常23以上必要であり、好ましくは26以上である）。耐光性は、カーボンアーク法のフェードメータで40時間照射した後、原糸ではグレースケール、染色したものではブルースケールと対比して変退色の全くないものを5級、著しく変退色したものを1級の5段階に区分し評価して示した。耐光性は4级以上であることが好ましい。また白度は、耐光性の試料と同様に黒色紙に糸を密に巻きつけ、測色色差計により測定しカラーb値で示した。b値が大きいほど黄色系に着色していることを示すもので、3.5以下であることが好ましい。

製造例1

攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管、還流冷却器を取り付けた1ℓの四口フラスコを設置し、窒素ガスをフローしながら300ccのエタノールを加える。次いで氷冷下攪拌しながら23.8gの金属ナトリウムの小片を徐々に加える。金属ナトリウムがすべて消失した後、反応液を50℃まで昇温させ更に166gのマロン酸ジエチルを2時間を要して滴下する。その後、92gのジクロロフェニルホスフィンを徐々に滴下し、反応液が中性を示す時点まで2時間反応した。この際、激しい発熱が生じるので、必要であれば水浴或は氷浴で冷却する。

反応終了後、溶媒を留去し、残渣に水を加え生じた塩化ナトリウムと反応物を分離した。その後、塩化ナトリウムを除去した反応混合物を130ccの濃塩酸と水の混合物中に入れ、溶液

が均一になるまで6時間還流温度で加熱した、その後、溶媒を留去し残渣をメタノールで再結晶し、98.6gのビスー(2-カルボキシメチル)-フェニルホスフィンを得た。この物の元素分析結果は理論値によく合致していた。

理論値 C: 53.00、H: 4.90、P: 14.58

分析値 C: 52.87、H: 4.59、P: 14.32

製造例2

製造例1により得られた83gのビスー(2-カルボキシメチル)-フェニルホスフィンを2.5倍の酢酸に溶解し、内温を60℃に保ち均一に溶解させた。攪拌下、68gの30%過酸化水素を内温60-70℃に保ちながら約1時間を要して滴下した。その後、75℃で15分間、更に活性炭を加え100℃まで上昇させ15分間加熱攪拌した。冷却後、エバポレーターで酢酸を留去し、88gのビスー(2-カルボキシ)-フェニルホスフィンオキシドを得た。この物の元素分析結果は理論値によく合致していた。

理論値 C: 49.60、H: 4.58、P: 12.79

分析値 C: 49.35、H: 4.29、P: 12.48

実施例1

ジメチルテレフタレート95部、エチレングリコール72部、及び上記製造例により得たビスー(カルボキシメチル)フェニルホスフィンオキシド7部、酢酸亜鉛0.04部を反応容器に投入し、150℃から220℃に加熱して生成するメタノールを連続的に系外に留去しながら3時間エステル交換反応を行わせた後、更に三酸化アンチモン0.03部を添加し、徐々に昇温しつつ内圧を減じ、最終的に280℃、0.3mmHgで3時間重縮合を行った。次いで、このポリマーを索状に押出し切断

して2.5mmφ×3mmの大きさのペレットとした。得られたポリマーは、固有粘度「 η 」0.60、融点248℃であった。

このペレットを水分率0.005%まで乾燥した後、エクストルーダにて、紡糸温度288℃、巻取り速度800m/分で熔融紡糸し、続いて倍率3.9倍、延伸速度1000m/分、85℃のローラヒータで延伸し、150℃のプレートヒータでセットして、75d/24fの延伸糸を得た。糸質は引張強度4.7~5.8g/d、伸度30~40%と良好であった。

この延伸糸を2本合糸し、筒編機で筒編みし精練した後、難燃性の試験を行なった。難燃性試験は、筒編物を重さ1g、長さ100mmになるように切り取り、45°コイル法による接炎回数を求めた。結果を表1に示す。

表 1

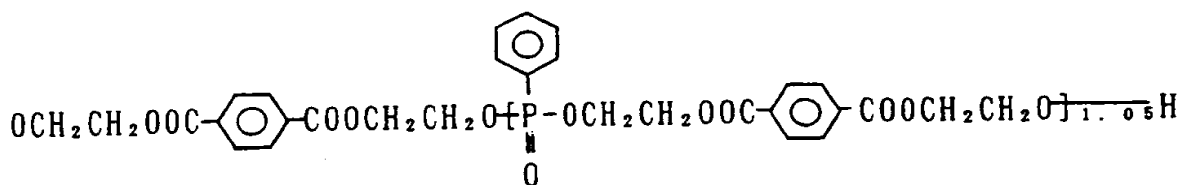
P含有率 (ppm)	接炎回数 (回)	LOI値	備 考
0	1.1	20.0	比較例
1500	2.0	22.0	"
2000	3.1	24.0	本発明例
2500	3.2	25.5	"
3000	3.9	26.5	"
4800	4.1	31.0	"
7200	5.6	32.5	"
9000	6.0	34.5	"

実施例 2

テレフタル酸ジメチルエステル100部、エチレングリコー

ル 75 部、酢酸亜鉛 0.04 部を反応容器に入れ、150℃から 220℃に加熱し生成するメタノールを連続的に系外に留去しながら 2 時間エステル交換反応を行なった。次いで系内の圧力を徐々に減じて 200 mmHg にするのに 1 時間かけて過剰のエチレングリコールを留去しながら反応を完結し、薄膜蒸留して白色結晶のビス-ω-ヒドロキシエチルテレフタレート（純度 99.5%）を得た。

このビス-ω-ヒドロキシエチルテレフタレート 2.6 部とキシレン 2 部を攪拌器、滴下漏斗、N₂ 導入管、蒸留管口を取り付けた反応容器に入れ、N₂ ガスをフローしながら 110℃に加熱して溶解した。次にフェニルホスホン酸ジクロリド 1.0 部を滴下漏斗から攪拌下、内温 110～120℃に保持しながら徐々に 20 分間で滴下した。フェニルホスホン酸ジクロリド 1 モルに対しジヒドロキシ成分は 2.0 モル比である。更に同温度で 15 分間反応後、130℃に昇温し系内を徐々に減圧してキシレンを留去し、30 分間で 5 mmHg とし更に 30 分間同温度で反応させて含リンビスヒドロキシ化合物（難燃剤 A）を取り出し NMR 及び液体クロマト分析した結果、下記の構造式のものであった。



次にジメチルテレフタレート 100 部、エチレングリコール 72 部、酢酸亜鉛 0.04 部を 150℃から 220℃に加熱し、生成するメタノールを連続的に系外に留去しながら 3 時間エス

テル交換反応を行なった後、更にこれに三酸化アンチモン0.03部と前記難燃剤Aの含リンビスヒドロキシ化合物を16.0部添加し、徐々に昇温しつつ内圧を減じ、最終的に280℃、0.3mmHgで3時間重縮合を行ない、次いでこのポリマーを索状に押出し切断して2.5mmφ×3mmの大きさのペレットとした。重合釜の上蓋や、留出したエチレングリコール中にも難燃化剤であるリン化合物は全く検出されず、系外への留去は認められなかった。

このペレットを水分率0.005%まで乾燥した後、エクストルーダにて、紡糸温度288℃、巻取り速度800m/分で熔融紡糸し、続いて倍率3.94倍、延伸速度1000m/分で85℃のローラヒータで延伸し、150℃のプレートヒータでセットして75d/24f (P含有量=7,500ppm)の延伸糸を得た。

更に難燃化剤として、該ジヒドロキシ化合物をフェニルホスホン酸ジクロリドと種々のモル比で反応せしめ難燃化剤B～Fを合成し、難燃化剤Aと同様にポリエステルにリン含有量としてAと同量になるように共重合した。これらを熔融紡糸、延伸して同様に75d/24fの延伸糸とした。かしくて得られた共重合ポリエステルの固有粘度〔 η 〕、融点、接炎回数及び耐光性を測定した結果を表2に示す。

表 2

難 燃 化 剤		固有粘度 (η)	融点 ($^{\circ}\text{C}$)	耐光性 (級)	白度 b 値	接炎回数 (回)	備考
No.	ジヒドロキシ化合物： フエニルホスホン酸ジクロリド (モル比)						
A	2 : 1	0.66	252	5	1.5	5.8	本発明品
B	5 : 3	0.64	250	5	1.6	5.6	"
C	3 : 2	0.61	248	4~5	1.8	5.3	"
D	4 : 3	0.57	245	4	2.8	4.2	"
E	1 : 1	0.58	256	3~4	2.2	4.5	本発明外
F	2.5 : 1	0.55	248	3	2.9	3.7	"

表 2 に示した如く、本発明の範囲の含リンビスヒドロキシ化合物を用いたものは、重縮合反応を殆ど阻害することなく優れた白度、耐光性、難燃性を有したものであった。一方、本発明の範囲を外れたもの（難燃化剤 Na E, F）は重合速度阻害や着色或は耐光性低下等の問題点を有していた。

実施例 3

各種のジヒドロキシ化合物を種々のホスホン酸ジクロライドと実施例 2 と同様にしてモル比 2 : 1 で反応し種々の難燃剤を合成した。次いで、実施例 2 に準じてリンの含有量が同じになるようにして共重合ポリエステルを製造し、同様にして紡糸、延伸し 75 d / 36 f のフィラメントを得た。このものを実施例 2 と同様の性能評価した結果を表 3, 表 4 に示す。

表 3

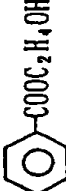
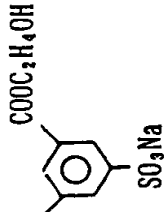
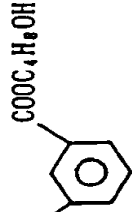
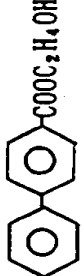
No.	難燃化剤		固有粘度 [η]	融点 (°C)	白度 b値	耐光性 (級)	接炎回数 (回)
	ジヒドロキシ化合物	リンクロ					
G		CH ₃ Cl-P-Cl 0	0.61	251	1.7	4~5	5.5
H		Cl-P-Cl 0	0.63	252	1.5	5	5.8
I		"	0.64	250	1.7	5	5.7
J		"	0.65	251	1.6	5	5.6

表 4

No.	難 燃 化 剤		固有粘度 [η]	融 点 (°C)	白度 b 値	耐光性 (級)	接炎回数 (回)
	ジヒドロキシ化合物	リンクロ					
K			0.63	249	1.8	4~5	5.3
L			0.60	248	2.0	4~5	5.5
M			0.66	254	1.6	5	5.9
参 7	ナシ (無添加)	ナシ	0.69	260	1.2	5	1.2

表 3、表 4 に示した如く、本発明の共重合ポリエステルは何れも耐光性、難燃性に優れている。中でも P-置換基がアリール基例えばフェニル基のものはアルキル基誘導体に比べ、粘度低下及び融点低下が少なく耐熱性に優れている。

実施例 4

実施例 2 の難燃剤 (A) を用いて実施例 2 に準じて、但し共重合量を種々変化させて各種のポリエステル共重合体を得た。実施例 2 と同様に紡糸延伸して得られた 75 d / 24 f の延伸糸の白度、耐光性、接炎回数について測定した結果を表 5 に示す。

表 5

共重合量 (モル%)	P 含有量 (ppm)	白度 (b 値)	耐光性 (級)	接炎回数 (回)	備考
1	1,620	1.3	5	1.8	本発明外
2	3,180	1.6	5	3.8	本発明品
5	7,500	1.7	5	5.7	"
10	14,800	2.0	5	5.9	"
15	21,250	2.5	4~5	6.0	"
20	27,200	3.5	4	6.2	"
0	0	1.2	5	1.2	本発明外

表 5 で明らかなように、リン含有量が 2,000 ppm 以下のもの (No 1) は難燃性能が不足であり、必要以上に多くても難燃性は飽和される上、逆にポリエステルの物性を低下せしめる。本発明の範囲内のものは優れた性能を有することが解る。

比較例 1

実施例 2 に於て、芳香族ジヒドロキシ化合物の代りにエチレングリコールを用いて反応し、ビスー（2-ヒドロキシエチル）フェニルホスホン酸オキシドを合成した。これを実施例 2 と同様に重縮合に供した。重縮合中にリン化合物の留出があり、得られたポリエステルの中のリン含有量を測定した結果、リンの残存率は 29% であった。このポリエステル共重合体を実施例 2 に準じて紡糸、延伸し、性能を測定した結果、接炎回数 2.1 回と劣ったものであった。

比較例 2

特開昭 53-68756 号公報記載の実施例 1 に準じて、ジメチルテレフタル酸とエチレングリコールを酢酸亜鉛二水物の存在下でエステル交換反応をした後、フェニルホスホン酸を加え次いで三酸化アンチモンを添加し、記載条件下でエステル化及び重合を行ってポリエステル共重合体を得た。反応留出物中にかなりのリンが検出された。このポリエステル共重合体を紡糸、延伸し、性能を測定した結果、接炎回数は 3.2 回、カラー b 値 3.5、耐光性 3~4 級と劣ったものであった。

実施例 5

実施例 2 で得られた難燃化剤 A 及び実施例 3 の難燃化剤（NaH, I）で変性した共重合ポリエステル延伸糸を 2 本合糸し筒編機にて筒編物を得た。これらの筒編試料を Miketon Polyester Blue FBL 2% o.w.f. で高圧染色及び家庭用洗濯機並びにドライクリーニングによる洗濯を 20 回繰り返して実施したのち、接炎回数を評価した結果を表 6 に示す。

表 6

難燃化剤	接炎回数（回）			
	染色前	染色後	水洗濯	ドライクリーニング
難燃化剤 A	5.8	5.8	5.7	5.9
” H	5.8	5.6	5.6	5.7
” I	5.7	5.7	5.7	5.8

表 6 に示す如く、本発明の難燃性共重合ポリエステルは非常に優れた耐熱性及び耐洗濯性を有している。

製造例 3

テレフタル酸ジメチルエステル 100 部、エチレングリコール 75 部、酢酸亜鉛 0.04 部を反応容器に入れ、150℃から 220℃に加熱して生成するメタノールを連続的に系外に留出しながら 2 時間でエステル交換反応を完結し、白色結晶のビス- ω -ヒドロキシエチルテレフタレート（純度 99.7%）を得た。

この白色結晶 25.5 部、トリクレン 50 部を攪拌機、滴下漏斗、N₂ ガス導入管、冷却管を設置した四つ口フラスコに投入し 50℃に加熱し溶解した。次にフェニルホスホン酸ジクロリド 19.5 部を攪拌下、内温を 60℃以下に保ちながら緩やかに滴下した。滴下後、更に 40 分間反応した後、80℃にし

更に1時間反応したのち留出管に取り代え徐々に減圧を行い溶剤を完全に留去した。この反応生成物（難燃剤Bとする）を分析した結果、平均分子量は11,500（平均重合度29.8）、元素分析値はC：57.39%、H：4.65%、P：8.08%の白色透明な樹脂状物であった。

製造例 4

製造例3で得られたビス-ω-ヒドロキシエチルテレフタレート25.5部、塩化カルシウム0.2部を反応容器に入れ窒素気流下攪拌しながら120℃に加熱熔融し、フェニルホスホン酸ジクロリド19.5部を20分間で滴下し1.5時間、次いで150℃で1時間反応後、徐々に圧力を減じ2mmHgとし30分間反応させた。冷却して淡褐色の透明樹脂状物（難燃剤Cとする）を得た。このものの平均分子量は8,700（平均重合度22.4）、元素分析値はC：63.13%、H：4.01%、P：6.86%であった。

製造例 5

ポリエステル層をエチレングリコール及びアルカリ土類金属化合物の存在下解重合した後、薄膜蒸留して得られたビス-ω-ヒドロキシエチルテレフタレートを用いた以外は製造例3に準じて反応して、白色透明樹脂（難燃剤Dとする）を得た。

この樹脂の平均分子量は12,300（平均重合度32.5）、元素分析値はC：57.42%、H：4.67%、P：8.12%であった。

製造例 6

フェニルホスホン酸ジクロリドの代りにメチルホスホン酸ジクロリドを用いた以外は製造例3と同様にして重合し、淡黄色の樹脂状物（難燃剤Eとする）を得た。この樹脂は平均分子量

が 8, 200 (平均重合度 25.2)、元素分析値は C : 50.35 %、H : 5.07 %、P : 8.85 % であった。

比較製造例 1

ジヒドロキシ化合物としてビスフェノール A 23 部、フェニルホスホン酸ジクロリド 19.5 部、塩化カルシウム 0.2 部を容器に入れ、窒素気流下 150 °C で 2 時間、170 °C で 1 時間、次いで 200 °C で 2 時間反応し更に圧力 20 mmHg 下 250 °C で 1 時間反応した後冷却すると褐色の固体が得られた。このものの平均分子量は 7,800 (平均重合度 19.2)、融点 183 ~ 188 °C であった。これを難燃剤 Z とする。

実施例 6

製造例 3 で得られた難燃剤 B を容器に投入し、減圧下 180 °C に加熱して熔融した後脱泡し、0.5 気圧の窒素ガス加圧下で計量ポンプにより所定量を 285 °C に加熱された 10 mm 径、 $l/d = 1.5$ の 48 エレメントからなるスタチックミキサーへ送液する。

一方、固有粘度 0.67 のポリエチレンテレフタレートエクストルダで熔融し、難燃剤の配合量が 8 重量% になるように該スタチックミキサーにて送液して混合し、計量ポンプで紡糸口金より毎分 30 g で吐出し、紡速 900 m/min で巻き取り、常法により 3.97 倍に延伸し強度 4.8 g/d、伸度 29.5 % の 75 d / 24 f の糸を得た。この糸はリン含有量が 6,500 ppm、接炎回数は 5.2 回、b 値は 1.5 と優れた難燃性及び白度を有していた。

更に、この糸 2 本を合糸し筒編み機で筒編み物を作り、精練して油剤を除いた後、家庭用洗濯機で 40 回洗濯したもの、ドライクリーニングを 20 回繰り返したものについて接炎回数を

測定した結果、それぞれ5.1回、5.2回と全く難燃性能の低下はなかった。

また、上記糸を仮燃温度200℃、第1フィード+1.8%、第2フィード+4.2%、撚数3,600T/Mで仮燃加工した結果、強度3.9g/d、伸度28%、糸強度保持率は(仮燃糸/原糸)81.2%の強伸度特性を示し、均一なクリンプと良好な嵩高性を有する嵩高糸が得られた。

比較例3

比較製造例1の難燃剤Zを用い、熔融温度を240℃にした以外は実施例6と同様にして75d/24fの延伸糸を得た。この糸は、強度4.3g/d、伸度27.8%、b値1.9、接炎回数5.3回と優れており、また筒編物での洗濯後の接炎回数も5.2回と良好な耐久性を有していた。しかし実施例6と同様に仮燃加工を行なった結果、200℃では糸切れが多く採取できないため、190℃で実施した。得られた仮燃加工糸は強度2.7g/d、伸度21.4%、仮燃による糸強度保持率62.8%であり、未解撚糸が混在した嵩高性の劣ったものであった。

比較例4

フェニルホスホン酸79部、エチレングリコール125部の混合物に金属ナトリウムを0.03部加え、窒素気流下80℃に徐々に加熱昇温して反応した後、更に100℃で減圧しながら過剰のエチレングリコールを留去しつつ3時間加熱し、フェニルホスホン酸グリコールエステルを得た。

一方、ジメチルテレフタレート97部、エチレングリコール67部、酢酸カルシウム0.09部の混合物を160～220℃で3時間加熱してエステル交換反応を行なった後、上記で得

たフェニルホスホン酸グリコールエステルを85部、三酸化アンチモン0.05部を加え220℃で30分加熱し、次いで逐次減圧して1mmHg以下とし230～250℃で2時間反応して無色透明の樹脂状物を得た。この樹脂状物（難燃剤Xとする）を分析した結果、平均分子量が4,300、リン含有量は2.5%でリン残存率は理論値の42.1%であり、多くのリン化合物が留出したことが確認された。

この難燃剤Xを実施例6と同様に、但し配合比率をポリエステル75部に対して難燃剤Xが25部とし混合紡糸を行なった。得られた糸は強度3.9g/d、伸度27.2%、接炎回数3.3回（但し3/10が3回で不合格）であった。

実施例7

製造例4, 5, 6で得た難燃剤C, D, Eを用いた以外は実施例6と同様にして混合紡糸を行ない、延伸して75d/24fの延伸糸を得た。この糸を実施例6に準じて諸特性を測定した結果を表7に示す。

表 7

難燃剤No.	強度 (g/d)	伸度 (%)	白度 (b値)	耐光性 (級)	接炎回数(回)		
					未洗濯	洗濯	ドライクリーニング
C	4.88	30.2	1.8	5	5.1	5.0	5.2
D	4.92	29.8	1.7	5	5.3	5.2	5.3
E	4.68	28.9	2.1	4～5	5.2	5.1	5.2
ナシ(参)	5.12	30.1	1.5	5	1.1	1.0	1.2

表 7 で明らかなように、本発明品は優れた性能を有していることが解る。

実施例 8

製造例 5 で得られた難燃剤 D を用いて実施例 6 と同様に、但し紡糸機の代りにベルト式ルーダーを用い、ポリエステル 100 部に対して難燃剤が 50 部になるように熔融混合しガット状に水中へ押し出しマスターチップを作成した。このチップを乾燥し、通常のポリエステルと種々の配合量になるようにチップ状で混合し、紡糸機で紡糸、延伸して 75 d / 24 f の種々の延伸糸を得た。実施例 6 に準じてこの糸の諸特性を測定した結果を表 8 に示した。

表 8

配 合 量	P 含有量	強度	伸度	耐光性	接炎回数	備 考
PET : マスター	(wt%)	(g/d)	(%)	(級)	(回)	
100 : 8	0.20	4.95	30.2	5	2.3	本発明品
100 : 15	0.35	4.88	31.1	5	3.7	"
100 : 20	0.46	4.85	29.8	5	4.7	"
100 : 30	0.64	4.82	29.5	5	5.2	"
100 : 50	0.91	4.69	30.1	4~5	5.8	"
100 : 100	1.38	3.96	29.9	4~5	5.9	"

表 8 で明らかな如く、リン含有量が本発明の範囲のものは優れた性能を有している。

実施例 9

ビスヒドロキシエチルテレフタレート (BHET) 70 部及び上記のビスー (2, 2'-カルボキシエチル) フェニルホスフィンオキシド 30 部、テトラブトキシチタネート 0.03 部を重合容器に投入し熔融後、徐々に昇温しつつ内圧を減じ、最終的に 255℃、0.3 mmHg で 3 時間重縮合を行なった。次いでこのポリマーを索状に押出し切断して 2.5 mmφ × 3 mm の大きさのペレットとし、リン含有率 3.8 重量% の化合物 A を得た。次いで、ビスヒドロキシエチルテレフタレートを出発原料とし、三酸化アンチモンを重合触媒とし、170℃にて加熱熔融後、徐々に昇温しつつ内圧を減じ、最終的に 250℃、0.3 mmHg で 3 時間重縮合を行ない熔融粘度の上がり攪拌機の回転トルクにてモニターしながら重合を継続した。途中極限粘度〔 η 〕が 0.2 に達した時点で、上記化合物 A を最終ポリマー中にリン含有率が表 9 に示す値となる量添加し重合を継続させ、内容物が所定の粘度 (極限粘度〔 η 〕= 0.62) に達したあと内容物を索状に押出し切断して 2.5 mmφ × 3 mm の大きさのペレットとした。

このペレットを水分率 0.005% まで乾燥した後、エクストルーダにて、紡糸温度 288℃、巻取り速度 800 m/分で熔融紡糸し、続いて倍率 3.9 倍、延伸速度 1000 m/分で 75℃のローラヒータで延伸し、150℃のプレートヒータでセットして、75 d/24 f の延伸糸を得た。糸質は強度 4.7~5.8 g/d、伸度 30~45% で良好であった。

この延伸糸 2 本を合糸し、筒編機で筒編みし精練して難燃性

の試験を行なった。難燃性試験は、筒編物を重さ 1 g、長さ 100 mm になるように切り取り、45° コイル法による接炎回数を求めた。その結果を表 9 に示す。

表 9

P 含有率 (ppm)	接炎回数 (回)	LOI 値	備 考
0	1.2	20.5	比較例
1500	1.9	22.5	"
2000	3.0	23.5	本発明例
2500	3.2	25.5	"
3000	3.8	26.5	"
4800	4.2	30.5	"
7200	5.5	32.0	"
9000	6.1	34.5	"

実施例 10

表 10 に示す各種の含リン化合物 (1) ~ (7) を 4 重量%

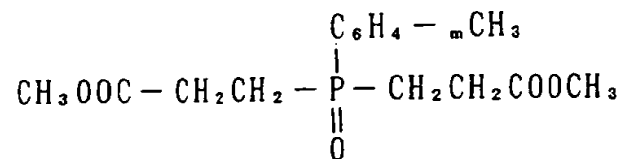
含有する共重合物を得て、実施例 9 の方法と同様にポリエステル
ルの重合中に最終ポリマーでのリン含有率が 6 5 0 0 ppm にな
るよう配合し、重合を終了したのち、実施例 9 と同様にポリマ
ー回収、紡糸を行い 7 5 d / 2 4 f の難燃性ポリエステル繊維
を得た。

各種化合物の性能を表 1 0 に示す。

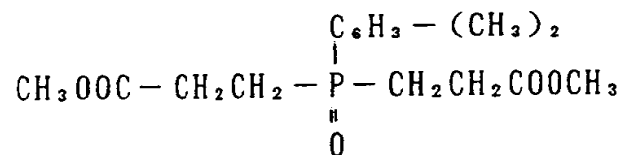
表 1 0

化合物	接炎回数 (回)	LOI 値	備 考
(1)	5.3	32.5	本発明例
(2)	5.9	32.5	"
(3)	5.2	32.0	"
(4)	5.2	32.0	"
(5)	5.8	32.5	"
(6)	5.6	32.0	"
(7)	5.4	32.5	"

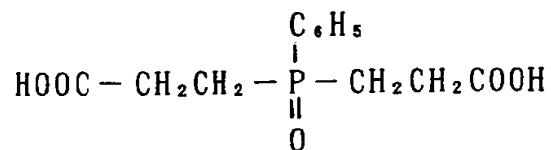
化合物(1) :



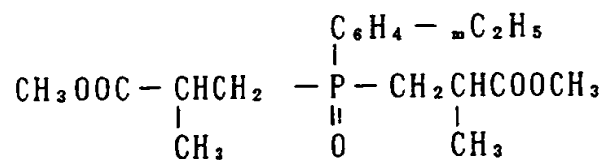
化合物(2) :



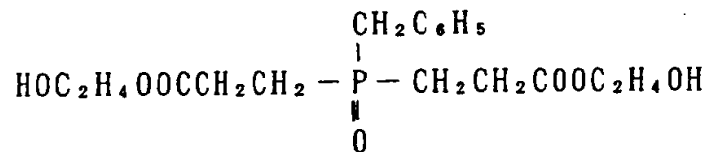
化合物(3) :



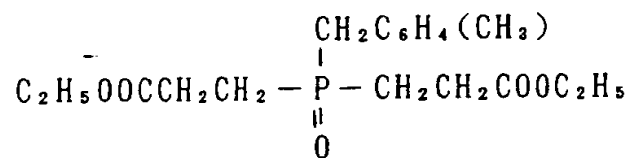
化合物(4) :



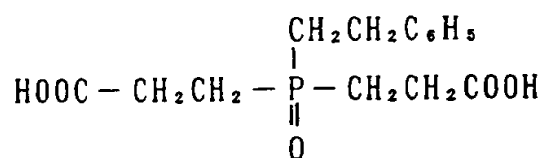
化合物(5) :



化合物(6) :

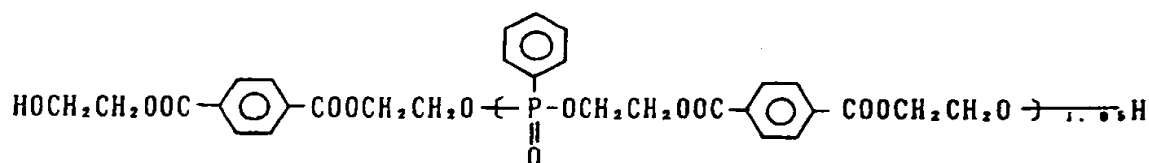


化合物(7) :



実施例 1 1

ビスヒドロキシエチルテレフタレート (BHET) 70 部及び構造式



で示す含リン化合物 30 部、三酸化アンチモン 0.06 部を重合容器に投入し熔融後、徐々に昇温しつつ内圧を減じ、最終的に 235℃、0.3mmHg で 3 時間重合した。次いでこのポリマーを索状に押出し切断して 2.5mmφ×3mm の大きさのペレットとし、化合物 B を得た。

次いで、通常のポリエステル系ポリマーの重合をビスヒドロキシエチルテレフタレート (BHET) を出発原料とし、三酸化アンチモンを重合触媒とし、170℃にて加熱熔融後、徐々に昇温しつつ内圧を減じ、最終的に 267℃、0.3mmHg で重合を進めた。重合の進み具合は攪拌機の回転トルクにてモニターした。途中極限粘度〔η〕が 0.2 に達した時点で、上記化合物 B を最終ポリマー中に表 1.1 に示す量添加し重合を継続した。内容物の極限粘度〔η〕が 0.6 に達した時点で内容物を索状に押出し切断して 2.5mmφ×3mm の大きさのペレット

とした。

このペレットを各々水分率0.005%まで乾燥し、エクストルーダにて、紡糸温度285℃巻取り速度950m/分で熔融紡糸し、続いて倍率3.87倍、延伸速度750m/分で80℃のローラヒータで延伸し、150℃のプレートヒータでセットして、75d/24fの延伸糸を得た。

この延伸糸2本を合糸し、筒編機で筒編みし精練した後、難燃性、耐光性の試験を行なった。即ち、難燃性は、筒編物を重さ1g、長さ100mmになるように切り取り棒状に巻き、45°コイル法による接炎回数を求めた。その結果を表11に示す。

表 11

P含有率 (ppm)	接炎回数(回)	LOI値	備考
0	1.7	20.1	比較例
1500	2.3	22.7	"
2000	2.9	23.4	本発明例
4000	4.0	27.5	"
7000	5.5	32.3	"
9000	5.7	35.2	"

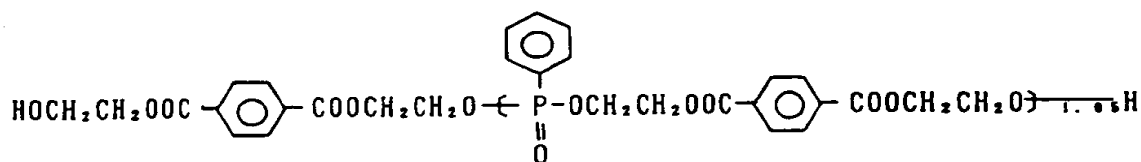
実施例 12

表 12 に示す各種の含リン化合物(8)～(10)を実施例 11 の方法で 4% 含有する共重合物を得て、実施例 11 の方法と同様にポリエステル重合中に最終ポリマーでの P 含有率が 6700 ppm になる様配合し、重合を終了した。実施例 11 と同様にポリマーを回収し、紡糸を行い 75 d / 24 f の繊維を得た。各種性能を表 12 に示す。

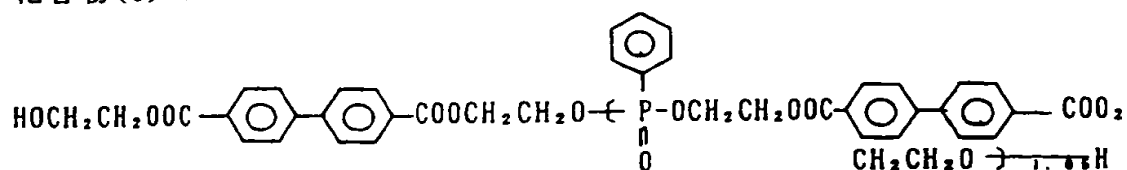
表 12

化合物	接炎回数 (回)	LOI 値	備考
(8)	5.4	32.6	本発明例
(9)	5.2	32.4	"
(10)	5.2	32.2	"

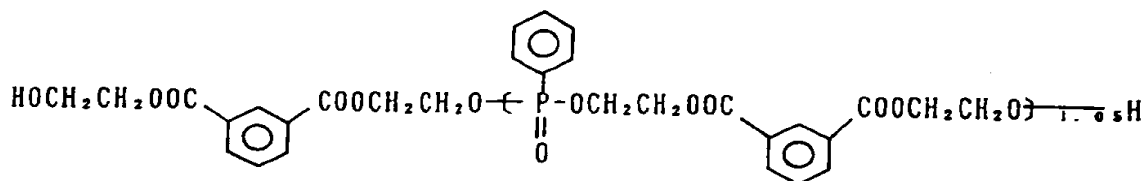
化合物(8) :



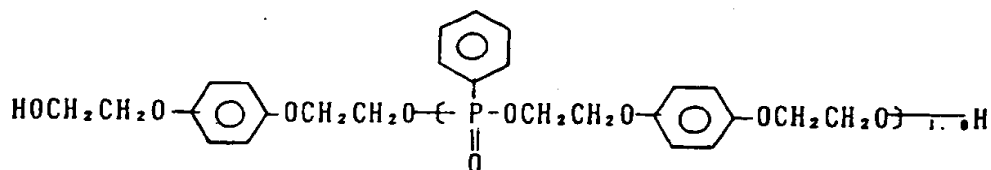
化合物(9) :



化合物(10) :



実施例 13



ビスヒドロキシエチルテレフタレート (BHET) 70 部及び上記構造式で示す含リン化合物 30 部、テトラブトキシチタネート 0.03 部を重合容器に投入し溶融後、徐々に昇温しつつ内圧を減じ、最終的に 255℃、0.3 mmHg で 3 時間重合した。次いでこのポリマーを索状に押出し切断して 2.5 mmφ × 3 mm の大きさのペレットとした。得られたポリマーは、固有粘度「 η 」 0.64、融点 237℃ であった。

次いで、通常のポリエステル系ポリマーの重合をビスヒドロキシエチルテレフタレート (BHET) を出発原料として、三酸化アンチモンを重合触媒とし、170℃にて加熱溶融後、徐々に昇温しつつ内圧を減じ、最終的に 270℃、0.3 mmHg で重合を進めた。重合の進み具合は攪拌機の回転トルクにてモニターした。途中極限粘度「 η 」が 0.2 に達した時点で、上記含リン化合物を最終ポリマー中のリン含有率が表 13 に示す値となる量添加し重合を継続した。内容物の極限粘度「 η 」が 0.6 に達した時点で内容物を索状に押出し切断して 2.5 mm

φ×3mmの大きさのペレットとした。

このペレットを各々水分率0.005%まで乾燥し、エクストルーダにて、紡糸温度288℃巻取り速度800m/分で熔融紡糸し、続いて倍率3.94倍、延伸速度800m/分で75℃のローラヒータで延伸し、140℃のプレートヒータでセットして、75d/24fの延伸糸を得た。

この延伸糸2本を合糸し、筒編機で筒編みし精練した後、難燃性、耐光性の試験を行なった。即ち、難燃性は、筒編物を重さ1g、長さ100mmになるように切り取り棒状に巻き、45°コイル法による接炎回数を求めた。結果を表13に示す。

表 13

P含有率 (ppm)	接炎回数(回)	LOI値	備考
0	1.7	20.2	比較例
1500	2.3	22.6	"
2000	3.0	23.6	本発明例
4000	4.1	27.8	"
7000	5.4	32.1	"
9000	6.3	35.1	"

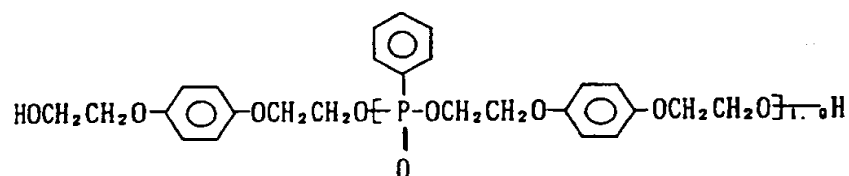
実施例 14

表 14 に示す 2 種の含リン化合物(11)および(12)を実施例 13 の方法で 4 % 含有する共重合物を得て、実施例 13 の方法と同様にポリエステル重合中に最終ポリマーでの P 含有率が 6700 ppm になる様配合し、重合を終了した。実施例 13 と同様にポリマーを回収し、紡糸を行い 75 d / 24 f の繊維を得た。各種性能を表 14 に示す。

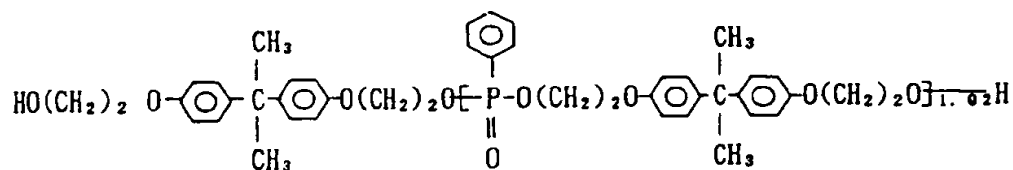
表 14

化合物	接炎回数 (回)	LOI 値	備 考
(11)	5.2	32.5	本発明例
(12)	5.1	32.0	"

化合物(11) :



化合物(12) :



産業上の利用可能性

以上述べた如く、本発明の難燃性ポリエステル共重合体はポリエステルの主鎖中に難燃性を付与するリン原子が導入されているので、成形物に加工する過程或は成形物の使用中や洗濯等の処理で溶出や脱落がなく難燃性能が低下することのない恒久性を有した有用なものである。更にポリエステル本来の機械的、熱的特性や繊維製品の風合いを損なうことなく且つ耐光性、白度に優れ、良好な染色性を有している。また難燃性を付与する原子がリン原子のみで、成形物が炎と接しても人体に有害なガスの発生がなく極めて安全性が高い有用なものである。

また、本発明のポリホスホネートを配合したポリエステル組成物は、繊維、フィラメント、フィルム、或はプラスチック成形物に成形加工する際に、ポリホスホネート難燃化剤が昇華飛散することなく工業的容易に成形でき、得られた成形物は極めて白度が高く、耐洗濯性、耐光性、耐熱性に優れ且つ分散染料に対する親和性、紫外線に対する安定性等を兼ね備え良好な難燃性を有した産業的に有用なものである。

特に本発明のポリエステル組成物は、配合するポリホスホネートが例えばビスー（ω-ヒドロキシエチル）-テトラレートとフェニルホスホン酸ジクロリドから成るポリホスホネートの場合は、ポリエチレンテレフタレートの構造と類似の構造を有するため、極めて相溶性が高く且つ、結晶性の障害が少ないためか、仮燃加工等の過酷な処理に対しても極めて優れた特性を有するという顕著な特徴を有するものである。

更にまたポリエステルまたはエーテルの主鎖中に難燃性を付与するリン原子を導入した含リン重合体をポリエステルの重合中に添加配合した本発明の難燃性ポリエステル組成物は、配合

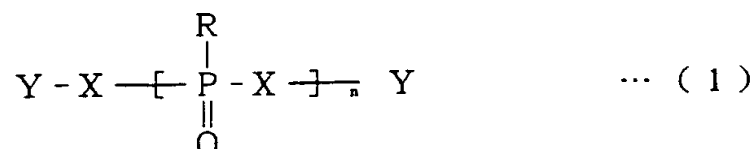
成分が完全共重合と同等の混合状態となりリン原子が非常に安定化された組成物中に含まれる。又含リン共重合体の添加率の変化により、難燃性を簡単に調整でき生産ロットの大小や品種の多様さにも容易に対応できる。

本発明の難燃性ポリエステルは、通常の方法により繊維及び糸に紡糸、延伸或は紡績でき、そして通常の方法で後処理できる上、製織、製編も特別な配慮をすることなく通常の織機、編機を使用することが出来る。また通常のポリエステルやカチオン可染ポリエステルなどと混合紡糸或は複合紡糸をしたり、前記通常の繊維或は綿、ポリエステル、アクリル等の他の繊維と複合製織したり多層構造の織物などの高級技術高品質の難燃性ポリエステル製品を得ることが出来る。更にフィルムや箔、或はボトルなどの成形加工品も通常の方法で押出、圧縮或は射出成形により容易に難燃性製品となすことができる。かかる繊維製品及び成形体として例示すれば、例えば厚地織物、衣料、カーペット、カーテン、ズック、不織布、ボトル、フィルム、構造部品、機械的伝導部品等が挙げられる。

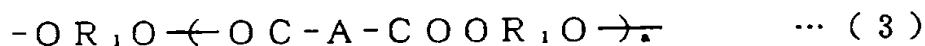
以上述べたように、本発明方法により非常に容易に多様な難燃繊維や高性能の難燃繊維を工業的に容易且つ安価に得ることができ、非常に有用である。

請 求 の 範 囲

1. 熱可塑性ポリエステルに対して、下記一般式(1)、



[式中、Rは炭素数1-9のアルキル基、アリール基またはアラルキル基であり、Xは下記一般式(2)、(3)および(4)、



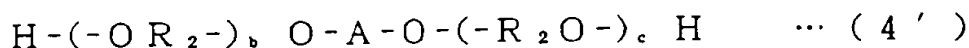
(但し、R₁はリンと結合する炭素数1-4のアルキレン基、R₂は炭素数2-4のアルキレン基、Aはハロゲン原子を含まない二価の芳香族残基、a=1-10およびb, c=0-5である)

より選ばれ、Xが式(2)の場合にはn=1且つYは水素または炭素数1-4のアルキル基またはヒドロキシアルキル基であり；Xが式(3)または(4)の場合にはn=1-10且つYは水素である]

で表される含リン化合物又はその誘導体成分の少なくとも一種を、リン原子含有量が全重量基準で0.2-3.0重量%となるように共重合せしめたことを特徴とするポリエステル共重合体。

2. 下記一般式(3')または(4')、





[上式中、 R_2 、 A 、 a 、 b および c は前記に同じ]

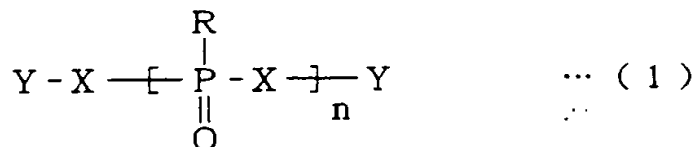
で表される化合物と、一般式(5)、



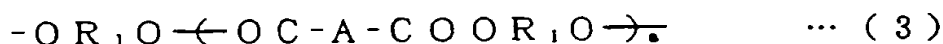
[上式中、 R は前記に同じ]

で表されるP-モノ置換ホスホニルジクロライドの少なくとも一種とを重縮合して得られるポリホスホネート化合物を、リン原子含有量が全重量基準で0.2-3.0重量%となるように熱可塑性ポリエステルに配合したことを特徴とするポリエステル組成物。

3. 熱可塑性ポリエステル成分に対して、下記一般式(1)、



[式中、 R は炭素数1-9のアルキル基、アリール基またはアラルキル基であり、 X は下記一般式(2)、(3)および(4)、



(但し、 R_1 はリンと結合する炭素数1-4のアルキレン基、 R_2 は炭素数2-4のアルキレン基、 A はハロゲン原子を含まない二価の芳香族残基、 $a=1-10$ および b 、 $c=0-5$ である)

より選ばれ、Xが式(2)の場合には $n = 1$ 且つYは水素または炭素数1-4のアルキル基またはヒドロキシアルキル基であり；Xが式(3)または(4)の場合には $n = 1 - 10$ 且つYは水素である]で表される含リン化合物又はその誘導体成分の少なくとも一種を、ジカルボン酸、ジオール、ジアミン及びジイソシアネートよりなる群より選ばれた共単量体と、リン原子含有量が全重量基準で少なくとも1.0重量%となるように共重合せしめ、次いで生成した含リン共重合体を無リン熱可塑性ポリエステルに配合し、配合物中のリン原子含有量を0.2-3.0重量%となしたことを特徴とするポリエステル組成物。

4. 熱可塑性ポリエステルが、アルキレンテレフタレート繰返し単位を少なくとも80モル%含有する芳香族ポリエステルよりなる請求項1記載の共重合体。
5. 熱可塑性ポリエステルが、アルキレンテレフタレート繰返し単位を少なくとも80モル%含有する芳香族ポリエステルよりなる請求項2または3記載の組成物。
6. 請求項1記載のポリエステル共重合体からなる、繊維、フィルムおよび樹脂成形物より選ばれた成形体。
7. 請求項2記載のポリエステル組成物からなる、繊維、フィルムおよび樹脂成形物より選ばれた成形体。
8. 請求項3記載のポリエステル組成物からなる、繊維、フィルムおよび樹脂成形物より選ばれた成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/00209

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ C08G63/692, C08G63/672, C08L67/02,
C08L75/04, C08L77/00, D01F6/84

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ C08G63/692, C08G63/672, C08L67/02,
C08L75/04, C08L77/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, A, 51-26996 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), March 5, 1976 (05. 03. 76), (Family: none) Claim Claim	1, 4 2, 3, 5, 6-8
X Y	JP, A, 59-45320 (Röhm GmbH.), March 14, 1984 (14. 03. 84), & DE, A, 3231331 & EP, A1, 103731 & US, A, 4472570 Claim Line 19, upper left column to line 5, upper right column, page 6	1, 4 2, 3, 5, 6-8
X	JP, A, 51-18145 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), February 18, 1974 (18. 02. 74), Claim (Family: none)	1-8
X	JP, A, 51-28855 (Kanebo, Ltd.), March 11, 1976 (11. 03. 76), Claim (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

May 12, 1993 (12. 05. 93)

Date of mailing of the international search report

June 8, 1993 (08. 06. 93)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08G63/692, C08G63/672, C08L67/02,
C08L75/04, C08L77/00, D01F6/84

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08G63/692, C08G63/672, C08L67/02,
C08L75/04, C08L77/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ *	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, A, 51-26996 (旭化成工業株式会社) 5. 3月, 1976 (05. 03. 76) (ファミリーなし) 特許請求の範囲 特許請求の範囲 JP, A, 59-45320 (レーム・ゲゼルシャフト・ミット・ ベシュレンクテル・ハフツング) 14. 3月, 1984 (14. 03. 84) & DE, A, 3231331 & EP, A1, 103731	1, 4 2, 3, 5, 6-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
(理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
に引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 05. 93

国際調査報告の発送日

08.06.93

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鐘 尾 みや子

4 J 7 2 1 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3459

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	& US, A, 4472570 特許請求の範囲 第6ページ左上欄第19行-右上欄第5行	1, 4 2, 3, 5, 6-8
X	JP, A, 51-18145 (三菱レイヨン株式会社) 18. 2月, 1974 (18. 02. 74) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
X	JP, A, 51-28855 (鐘紡株式会社) 11. 3月, 1976 (11. 03. 76) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8